

Bochum 1976

**Experimentelle Untersuchungen
zum Nachweis von metallischen Verunreinigungen
in Plasmen mittels der Fluoreszenzspektroskopie**

von

Alwin Elbern

1976

Experimentelle Untersuchungen zum Nachweis von metallischen Verunreinigungen in Plasmen mittels der Fluoreszenzspektroskopie

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Physik und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum



von

Alwin Elbern

Donauwörth

Bochum 1976



Dissertation eingereicht am: 1. 11. 1976
Tag der mündlichen Prüfung: 15. 12. 1976
Referent: Prof. Dr. Hintz
Korreferent: Prof. Dr. Kunze

ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit dem fluoreszenzspektroskopischen Nachweis von geringen Atomdichten (10^7 - 10^9 cm³), wie sie bei der Zerstäubung von Metallen durch energiereiche Ionen erzeugt werden. Zu diesem Zwecke wurde ein kommerzieller blitzlampengepumpter Farbstofflaser (ca. 300 kW Spitzenleistung bei 6.000 Å und ca. 0,5 µs Pulsdauer) eingesetzt, der nach Frequenzverdopplung die Resonanzübergänge der Metallatome im nahen UV-Gebiet anregt und sie durch seine hohe Intensität sättigt (d.h. der Laser erzeugt praktisch eine Gleichverteilung zwischen den beteiligten Niveaus, proportional zu ihren statistischen Gewichten). Die Abhängigkeit des Fluoreszenzlichtes von der Intensität und der spektralen Struktur des Lasers und von der Atomart wurden theoretisch sowie experimentell untersucht. Es zeigte sich, daß die zeitliche Abhängigkeit des Fluoreszenzlichtes nicht dem unter vereinfachten Voraussetzungen abgeleiteten theoretischen Modell entsprach. Diese Abweichung konnte durch die räumlichen Inhomogenitäten und die zeitabhängige Spektralstruktur des Farbstofflasers erklärt werden. Es erwies sich jedoch, daß die Intensität des von den Metallatomen emittierten Fluoreszenzlichtes wie erwartet der im Streuvolumen vorhandenen Atomdichte proportional war.

Eine Eichung des Nachweissystems gelang durch Herstellung einer bekannten Atomdichte in einem Atomstrahl, der mittels eines Ofens durch Verdampfung des zu untersuchenden Metalls erzeugt wurde. Nach Durchqueren des Streuvolumens traf der Strahl auf einen Schwingquarz, durch dessen Frequenzverstimmung unter Berücksichtigung der thermischen Geschwindigkeit der Teilchen die Dichte der Atome bestimmt werden konnte.

Zunächst wurde zur Erzeugung der zerstäubten Atome eine Glimmentladung benutzt, in der die Eisenkathode durch die im Kathodenfall beschleunigten Gasionen beschossen wurde. Es war zu erwarten, daß die zerstäubten Atome die Metalloberfläche nicht nur im Grundzustand, sondern auch in höheren Anregungszuständen verließen. Die Messungen zeigten, daß die tiefer liegenden metastabilen Zustände (Feinstruktur des Grundzustandes a^5D) des Eisens bei niedrigem Druck ($3,5 \cdot 10^{-2}$ Torr Argon) etwa dem

statistischen Gewicht proportional waren, während das nächst höhere metastabile Niveau a^5F_5 (mit einer Anregungsenergie von 0,86 eV) etwa 60 mal geringer als der Grundzustand besetzt war. (Bei höheren Drucken, z.B. bei 1 Torr, war diese Besetzung etwa 100 mal geringer, obwohl das Verhältnis der statistischen Gewichte gleich 1,22 ist.) Damit ergab sich, daß die Gesamtdichte des zerstäubten Eisens gut abgeschätzt werden kann, wenn man die a^5D Niveaus entsprechend ihrer statistischen Gewichte berücksichtigt. Messungen der Besetzungsdichten der verschiedenen Eisenniveaus unter Argonbeschuß in einer UHV (Ultrahochvakuum)-Kammer mit 10^{-10} Torr Restgasdruck zeigten eine um 50 % niedrigere Besetzungsdichte als die entsprechende im Falle der Gasentladung bei $3,5 \cdot 10^{-2}$ Torr.

Neben diesen grundsätzlichen Untersuchungen wurden Anwendungsmöglichkeiten der Resonanzspektroskopie an einigen, mit anderen Methoden schwer durchzuführenden Messungen gezeigt.

Das Dichteprofil der oben erwähnten Gasentladung wurde entlang der Kathodenachse gemessen. Die experimentellen Ergebnisse konnten mit einem Modell für die Diffusion der zerstäubten Teilchen (Ecker und Emeleus /61/) verglichen werden. Insbesondere konnte die Lage des Dichtemaximums der zerstäubten Teilchen und deren Verlauf im Diffusionsgebiet gut bestätigt werden. Aus den Messungen der Besetzungsdichten der Feinstruktur-niveaus des Eisens ließ sich außerdem - bei hohen Drucken (1 Torr Argon) - die Gastemperatur bestimmen, die von 500 K in der Kathodennähe (22 mm) auf Zimmertemperatur in ca. 25 mm Abstand abfiel.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
2. <u>Theoretische Betrachtungen</u>	5
2.1 Zerstäubung	5
2.2.1 Grundlagen	5
2.1.2 Austrittsenergie der kathodenzerstäubten Atome	7
2.2 Kathodenzerstäubung	8
2.2.1 Kathodenzerstäubungsausbeute in einer Gasentladung	8
2.3 Resonanzfluoreszenz	11
2.3.1 Grundlagen	11
2.3.2 Bilanzgleichungen eines Drei-Niveau-Systems	16
3. <u>Experimenteller Aufbau</u>	24
3.1 Farbstofflaser	24
3.1.1 Theoretische Grundlagen	24
3.1.2 Wellenlängeneinstellung und Linienbreiten	26
3.1.3 Frequenzverdopplung	31
3.1.4 Angewandtes Farbstofflasersystem	33
3.2 Erzeugung definierter Metaldampfdichten	38
3.2.1 Atomstrahlofen	38
3.2.2 Dichtebestimmung durch Bedampfung eines Schwingquarzes	40
3.3 Kathodenzerstäubungsanordnung	44
3.4 Streu- und Nachweissystem	45
4. <u>Ergebnisse</u>	48
4.1 Fluoreszenzspektroskopische Dichtebestimmung von Metallen	48
4.1.1 Einführung	48
4.1.2 Fluoreszenzmessungen an Aluminiumatomen	49
4.1.3 Auswertung und Interpretation der gemessenen Fluoreszenzsignale	52

4.2	Fluoreszenzspektroskopie an kathodenzerstäubten Eisenatomen	59
4.2.1	Grundlagen	59
4.2.2	Dichteprofil der zerstäubten Atome in der Glimmentladung	62
4.2.3	Diffusionsmodell	67
4.2.4	Besetzungsdichten der Feinstruktur des Eisengrundzustandes in der Kathodenzerstäubung	71
4.2.5	Besetzungsdichten der Feinstruktur des Eisengrundzustandes bei Zerstäubung durch 5 kV Argonionen	80
4.3	Ergebnisse aus den Besetzungsverhältnissen der Feinstruktur des Eisengrundzustandes	83
4.3.1	Bestimmung der Gastemperatur	83
4.3.2	Abschätzung von Wirkungsquerschnitten	85
5.	<u>Diskussion der Ergebnisse und Schlußfolgerungen</u>	88
5.1	Nachweisgrenzen des Verfahrens	88
5.2	Diskussion der Ergebnisse	94
6.	<u>Anhang</u>	98
6.1	Anhang 1 - Details zur Kathodenzerstäubung	98
6.2	Anhang 2 - " zum Diffusionsproblem	104
6.3	Anhang 3 - " zur Nachweisgrenze	108
7.	<u>Literatur</u>	110

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die technische Entwicklung eines thermonuklearen Reaktors, Endziel der seit zwei Jahrzehnten unternommenen Bemühungen der Plasmaphysik, erfordert u.a. auch eine intensive Erforschung der Prozesse der Plasma-Wand-Wechselwirkung. In den verschiedenen fusionsorientierten Maschinen, wie z.B. den Tokamaks, leidet die innere Wand einerseits unter dem Beschuß von Wasserstoff- und Helium-Ionen. Diese leichten Ionen zerstäuben die Wand mit einer Ausbeute von etwa 10^{-2} Wandatomen pro einfallendes Ion. (Für schwere Ionen, z.B. Argon, sind diese Ausbeuten noch etwa 2 Größenordnungen höher.) Andererseits können verschiedene Teile der Wand durch lokale Überhitzung (z.B. durch run-away-Elektronen oder Unipolarbögen) aufgrund eines Verdampfungsprozesses zur Emission von Wandmaterial beitragen. Die Wandatome, die entweder durch Ionen-Zerstäubung oder durch Verdampfung erzeugt werden, werden hauptsächlich neutral emittiert und gehen erst durch ihre Wechselwirkung mit dem Plasma in höhere Ionisationsstufen über. Die Effekte, die diese Verunreinigungen im Plasma verändern, betreffen insbesondere die Einschlußzeit und die Plasmatemperatur. In der Literatur, z.B. /1/-/4/, sind die verschiedenen Aspekte der Einflüsse der zerstäubten Atome auf ein Plasma ausführlich diskutiert worden. Es soll hier nur erwähnt werden, daß die wichtigsten Verluste, die eine obere Grenze für noch tolerierbare Verunreinigungsdichten in einem Fusionsplasma liefern, die Strahlungsverluste sind, die sich in der Linien-, Brems- und Rekombinationsstrahlung zeigen.

Typische metallische Verunreinigungsdichten (10^6 bis 10^9 cm^{-3}) an den Randzonen eines Tokamaks sind im Prinzip durch die Farbstofflaser-Fluoreszenzspektroskopie nachweisbar. Diese Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit dem fluoreszenzspektroskopischen Nachweis von neutralen zerstäubten Atomen einiger Metalle (Al und Fe), jedoch haben praktisch alle als Wandmaterialien in Frage kommenden Metalle (z.B. Al, Au, Cu, Fe, Mo, Ni, Nb, Ti, V, W) Resonanzlinien, die mittels eines Farbstofflasers angeregt werden können, so daß ihr Nachweis im neutralen Zustand (bei einigen Metallen auch im einfach ionisierten Zustand) durch

Resonanzspektroskopie möglich ist.

Diese spektroskopische Methode bietet verschiedene Vorteile gegenüber der Emissionsspektroskopie, wie z.B. Unabhängigkeit von der Elektronen- bzw. Ionendichte n_e bzw. n_i und von der Elektronentemperatur T_e des Plasmas. Außerdem erhält man ausgezeichnete Orts- und Zeitauflösung (Querschnitte $\approx 1 \text{ mm}^2$ und Pulsdauer $\approx 0,5 \mu\text{s}$) sowie eine weitgehende Unterdrückung des entstehenden Falschlichtes durch Fluoreszenzmessungen an Linien, die zur Laserlinie spektral versetzt sind. Als Nachteil der Methode muß erwähnt werden, daß zur Bestimmung der Gesamtdichte der Atome die Besetzungsdichte der verschiedenen Energiezustände (wie bei jeder spektroskopischen Methode) im Prinzip einzeln gemessen werden muß, wenn die Besetzungsverteilung nicht bekannt ist. Diesem Punkt und der Absoluteichung des Nachweissystems werden in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Um die Vorteile der Fluoreszenzspektroskopie zum quantitativen Nachweis von geringen Teilchendichten nutzbar zu machen, wurden eine Reihe von Untersuchungen notwendig, insbesondere zu folgenden Punkten:

a) Farbstofflaser:

Der zur Verfügung stehende kommerzielle blitzlampengepumpte Farbstofflaser (ca. 300 kW Spitzenleistung bei $6.000 \text{ \AA}$) erforderte zu seiner Anwendung als Lichtquelle für die Fluoreszenzspektroskopie nähere Untersuchungen. Diese betrafen hauptsächlich die Frequenzverdopplung der Laserstrahlung, die Intensitätsabhängigkeit von der Wellenlänge im abgestrahlten Band von etwa $0,3 \text{ \AA}$ Breite und die räumlichen Inhomogenitäten.

Die Verwendung des Lasers als Lichtquelle ermöglicht durch seine hohe Intensität eine sehr starke Anregung der Atome, so daß praktisch eine Gleichgewichtsbesetzung proportional der statistischen Gewichte (Sättigung) erfolgen kann.

In dieser Arbeit wurden die Messungen vorwiegend in der Sättigung durchgeführt, so daß sich die Intensitätsschwankungen des Lasers nur wenig auf die Fluoreszenzsignale auswirkten. Außerdem erleichterte dieses Verfahren den Vergleich zwischen den Fluoreszenzsignalen verschiedener Niveaus, da

die Laserintensität praktisch nicht in die Auswertungen einging. In gewissen Anwendungen kann die Sättigung von Nachteil sein, insbesondere, wenn es sich um hohe Nachweisempfindlichkeit handelt. In diesem Fall muß ein Kompromiß zwischen der Größe des Streuvolumens und der erwünschten Ortsauflösung gefunden werden.

b) Eichung des Nachweissystems:

Die mit dem Laser erzeugten Fluoreszenzsignale müssen, um einen quantitativen Dichtenachweis zu ermöglichen, geeicht werden. Die Absoluteichung des Nachweissystems kann entweder durch spektroskopische Mittel (Kohlebogen) oder mit einem von der Spektroskopie unabhängigen Verfahren durchgeführt werden. Um dieses letzte Verfahren durchführen zu können, wurde eine Anordnung zur Erzeugung definierter Metaldampfdichten aufgebaut. Sie besteht aus einem Ofen, in dem das zu untersuchende Metall verdampft wird. Dieser Metaldampf trifft nach Durchqueren des Streuvolumens auf einen Schwingquarz. Aus dessen Frequenzverstimmung und aus der thermischen Geschwindigkeit des Dampfes läßt sich die Atomdichte im Streuvolumen errechnen. Diese Anordnung wurde für Aluminium und Eisen in dieser Arbeit erprobt.

c) Erzeugung der zerstäubten Atome:

Die Zerstäubung einer inneren Wand, z.B. eines Tokamaks, kann in Versuchsanordnungen durch Beschuß mit einer Ionenquelle simuliert werden. Es kann dort erwartet werden, daß die zerstäubten Atome etwa die gleiche Besetzungsverteilung der angeregten Energiezustände besitzen wie nach Verlassen der inneren Wandoberfläche eines Tokamaks (bevor sie mit dem Plasma wechselwirken). Um diese zerstäubten Atome zu erzeugen, wurde erstens eine Glimmentladung benutzt, in der die Besetzungszustände der zerstäubten Teilchen in Kathodennähe gemessen werden konnten. Zweitens wurde eine Ionenzerstäubungsanordnung in einer UHV (Ultrahochvakuum)-Kammer aufgebaut, um in dieser Weise ähnliche Vakuumverhältnisse, wie sie in Tokamaks erforderlich sind, zu erzeugen. In beiden Experimenten wurde ein Eisentarget zerstäubt, im ersten Falle durch Argon-Ionen einer Glimment-

ladung und im zweiten Falle durch 5 keV Argon-Ionen einer Ionenkanone.

d) Nachweisgrenzen des Verfahrens:

Die geringe Teilchendichte, die bei der Zerstäubung erzeugt wird, muß lokal und mit möglichst hoher Zeitauflösung gemessen werden. Die Nachweisempfindlichkeit dieser spektroskopischen Methode ist u.a. von der Pulsdauer, der spektralen Stabilität und der Intensität des Farbstofflasers einerseits und von der Geschwindigkeitsverteilung (Dopplereffekt) des zu untersuchenden Elementes sowie der Streugeometrie andererseits abhängig. Die Probleme, die die Empfindlichkeit des Verfahrens beeinflussen, werden im letzten Abschnitt dieser Arbeit diskutiert.

Schließlich, um einige Anwendungsmöglichkeiten der hier entwickelten Nachweismethode für geringe Metалldichten an praktischen Beispielen zu zeigen, wurde die Diffusion von zerstäubtem Kathodenmaterial im Entladungsgas gemessen und mit theoretischen Modellen verglichen.

Bevor wir auf die Experimente eingehen, werden im folgenden Kapitel wichtige Ergebnisse aus der Theorie der Kathodenzerstäubung zusammengestellt; ferner sind dort Modellrechnungen für einfache Atomsysteme durchgeführt worden, die zur Diskussion einiger Meßergebnisse erforderlich sind.

2. THEORETISCHE BETRACHTUNGEN

2.1 Zerstäubung

2.1.1 Grundlagen

Zerstäubungsexperimente beschäftigen sich hauptsächlich mit der Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute von der Art des Festkörpers und von der Art und Energie der Beschußionen sowie mit der Energie- und Winkelverteilung der austretenden Teilchen. Die ersten Theorien (berichtet in /5-7/) versuchten durch die thermische, lokale Verdampfung, die Zerstäubungsphänomene zu erklären. Diese Theorien scheiterten in verschiedenen Aspekten und wurden vor etwa 10 Jahren (1966) durch die von Lehmann und Sigmund /8/ entwickelte Stoßtheorie ersetzt. Diese Theorie, in ständiger Verbesserung befindlich (Thompson 1968 /9/, Sigmund 1969 /10/ usw.) stützt sich auf die Anwendung der allgemeinen Transporttheorie.

Zusammenfassende Berichte über Zerstäubungsexperimente und deren Vergleich mit den theoretischen Ergebnissen wurden bereits verschiedentlich in der Literatur, z.B. /11/-/14/, dargestellt. Einige Begriffe, die öfters verwendet werden, sollen hier erläutert werden.

Die Zerstäubungsrate $S(E, \theta)$ ergibt sich nach der Sigmund'schen Theorie /10/ aus binären Stoßkaskaden in einem Target, dessen Atome statistisch verteilt sind. Die wichtigste Größe, mit der Theorie und Experiment sich beschäftigen, ist $S(E, \theta)$, wobei mit E die Beschußenergie und mit θ der Winkel zwischen Beschußrichtung und Oberflächennormale bezeichnet werden.

Winterborn et al /15/ erhielten durch Anwendung der Sigmund'schen Theorie für die Zerstäubungsrate $S(E, \theta)$ bei niedrigen Einschußenergien (bis ca. 1 keV) folgenden Ausdruck:

$$(2.1.1) \quad S(E, \theta) = \frac{3}{4\pi} \frac{m_1^4 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{E}{U_0} g(m_2/m_1)$$

wobei m_1 bzw. m_2 die Atommassen der Beschußionen bzw. der Targetatome, U_0 die Oberflächenbindungsenergie des Targets und $g(m_2/m_1)$ eine Funktion der Massenverhältnisse bezeichnen. Diese Gleichung stimmt mit einigen Experimenten bis auf etwa

20 bis 30 % überein /14/. Die Winkelabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute ist von m_2/m_1 abhängig, und nach /10/ erhält man:

$$(2.1.2) \quad \frac{S(E, \theta)}{S(E, 0)} = \cos^{-f} \theta$$

wobei $f = f(m_2/m_1) \approx 1$ für $m_2/m_1 > 3$
 $\approx 5/3$ für $m_2/m_1 < 3$

Die Experimente zeigen ein Zerstäubungsmaximum für Einschußwinkel zwischen 70° und 80° . Diese Eigenschaft wird nicht durch diese Theorie erklärt /14/.

Andere Schwierigkeiten dieser Theorie liegen in der Beschreibung der Energieverteilung der zerstäubten Teilchen. Die meisten experimentellen Arbeiten zeigten eine E^{-2} -Abhängigkeit (bei größeren Energien, $E \gg U_0$) für die Austrittsenergie der zerstäubten Teilchen. Die mittlere Energie der zerstäubten Atome erhält man aus der Energieverteilungsmessung der zerstäubten Atome (Oechsner /13/, /16/), die in /13/ in folgender Form dargestellt wurde:

$$(2.1.3) \quad \frac{N(E')}{N(E'_w)} = \frac{27}{4} \frac{E'}{(E'+1)^3}$$

wo $E' = E/U_0$, $E'_w = E_w/U_0$, E die Austrittsenergie der neutralen zerstäubten Atome, E_w die wahrscheinlichste Energie der Verteilung und U_0 die Oberflächenbindungsenergie bezeichnen.

Verschiedene Messungen ergaben, daß die wahrscheinlichste Austrittsenergie der zerstäubten Teilchen um $U_0/2$ liegt /13/. Die mittlere Energie der zerstäubten Atome ist bis zu einem bestimmten Grade (Gl. 2.2.9) von der Beschußenergie der Ionen abhängig. Für Ionenenergien der Größenordnung M keV (M = Massenzahl der Targetatome) beginnen die elektronischen Einflüsse zu dominieren (über das Bremsvermögen der eingeschossenen Ionen), und die Energien der zerstäubten Teilchen werden praktisch unabhängig von der Beschußenergie /11/.

Die wichtigsten Prozesse der Festkörperzerstäubung lassen sich in zwei Gruppen einteilen: a) die elastischen Prozesse, zu denen Stoßkaskaden mit den Gitteratomen, Rückstreuung, Erzeugung von Gitterdefekten etc. zählen; b) die inelastischen Prozesse, die für Sekundärelektronenemission, Photoemission u.a. verantwortlich sind.

2.1.2 Austrittsenergie der kathodenzerstäubten Atome

Die mittlere Austrittsenergie der kathodenzerstäubten Teilchen erhält man bei bekannter Energieverteilung aus der Beziehung:

$$(2.1.4) \quad \bar{E} = U_0 \frac{\int_0^{E'_{MAX}} E' N(E') dE'}{\int_0^{E'_{MAX}} N(E') dE'}, \text{ wobei } E' = E/U_0 \text{ und } E'_{MAX} = E_{MAX}/U_0$$

die Austrittsenergie bzw. die maximale Austrittsenergie der zerstäubten Teilchen normiert auf die Oberflächenbindungsenergie bedeuten.

Setzen wir die experimentelle Energieverteilung aus der Gl. (2.1.3) in die Gl. (2.1.4) ein, so ergibt sich: (Anhang 1)

$$(2.1.5) \quad \bar{E} = 2 (\ln E'_{MAX} - 1.5) \cdot U_0 \text{ für } E'_{MAX} \gg 1$$

Die Streuung σ_E der mittleren Austrittsenergie der zerstäubten Atome erhält man durch Berechnung folgender Gleichung:

$$\sigma_E^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2$$

Den ersten Term dieser Gleichung $\overline{E^2}$ erhält man aus der Gl. (2.1.4), wenn statt E' unter dem Integral E'^2 eingesetzt wird. Diese Berechnung ergibt für $E'_{MAX} \gg 1$ folgenden Ausdruck:

$$(2.1.6) \quad \sigma_E \approx U_0 \cdot \left[2 E'_{MAX} - 4 \cdot \ln E'_{MAX} (\ln E'_{MAX} - 1.5) - 6 \right]^{1/2}$$

Die maximale Austrittsenergie E_{MAX} ist nicht nur von der maximalen Ionenenergie, sondern auch von der Art der Ionen und des

Targets abhängig. Als obere Grenze dieser Energie setzen wir die maximal übertragbare Energie eines frontalen Stoßes eines Gasionen der mittleren Energie E_i und Masse m_g mit einem Targetatom ein. Aus diesem Ansatz erhält man:

$$(2.1.7) \quad E_{MAX} = \frac{4 m_g M}{(m_g + M)^2} E_i$$

2.2 Kathodenzerstäubung

Um später eine halb-quantitative Deutung unserer gemessenen Ergebnisse geben zu können, wollen wir hier die Kathodenzerstäubungsausbeute und den Bewegungsvorgang der zerstäubten Kathodenatome in Abhängigkeit von der Entladungsstromdichte und vom Gasdruck (bzw. Gasart) analysieren. Zuerst versuchen wir, aus der Entladungstheorie die Energie der auf die Kathode aufprallenden Gasionen zu bestimmen und danach aus der experimentellen Energieverteilung der zerstäubten Atome deren Austrittsgeschwindigkeit abzuschätzen.

2.1.1 Kathoden-Zerstäubungsausbeute in einer Gasentladung

Um die Kathoden-Zerstäubungsausbeute abzuschätzen, müssen wir die Zerstäubungsrate $S(E)$ und ihre Energieabhängigkeit kennen. Für geringe Energien, wie sie in einer Gasentladung vorkommen, können wir Gl. (2.1.1) anwenden, wobei E die mittlere Energie der Gasionen gerade vor dem Aufprall auf die Kathode bedeuten soll.

Die mittlere Energie der Ionen $\bar{E}_i$ in einer Glimmentladung bei einer Kathodenfallspannung V_K , Stromdichte j und einem Gasdruck p erhält man aus dem Ausdruck: (Anhang 1)

$$(2.2.1) \quad \bar{E}_i = 2 \left(\frac{\pi e^2 L_{12}^2}{1 + \gamma} \right)^{2/5} \cdot (2 m_g)^{1/5} \cdot (V_K j / p^2)^{2/5}$$

wo m_g die Masse eines Atoms des Entladungsgases, L_{12} die mittlere freie Weglänge für 1 Torr und γ das Verhältnis zwischen Elektronenstromdichte und Ionenstromdichte bedeuten.

Näherungsweise kann γ als konstant ($\gamma \approx 0,10$) angenommen werden /13/, so daß die Gleichung (2.2.1) folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$(2.2.2) \quad \bar{E}_i = A(V_K j/p^2)^{2/5}, \text{ wobei } A = 2 \left(\frac{\pi e^2 L^2}{1+\gamma} \right)^{2/5} \cdot (2 m_g)^{1/5} \text{ ist.}$$

Die Kathodenfallspannung V_K kann durch Messungen im Prinzip bestimmt werden. Im allgemeinen gilt für V_K die Beziehung:

$$(2.2.3) \quad V_K = V_{AK} - (V_A + V_0), \text{ wobei } V_{AK} \text{ die Entladungsspannung (zwischen Anode und Kathode),}$$

V_A den Anodenfall und V_0 den Spannungsfall an der positiven Säule bezeichnen.

In den meisten Fällen besteht eine experimentelle sowie theoretische Beziehung zwischen der relativen Stromdichte j/p^2 und dem Kathodenfall V_K nach einer Gleichung der Form:

$$(2.2.4) \quad j/p^2 = K V_K^\alpha, \text{ wobei } K \text{ und } \alpha \text{ Konstanten sind, die}$$

entweder theoretisch oder durch Anpassung an experimentelle Messungen bestimmt werden können.

Aus diesen Gleichungen erhält man für die mittlere Ionenenergie

$$(2.2.5) \quad \bar{E}_i = A K^{2/5} \cdot (V_{AK} - V^*)^{2/5(1+\alpha)}, \text{ wobei } V^* = V_A + V_0 \text{ ist.}$$

Den Strom der zerstäubten Teilchen $n\bar{v}_0$ erhält man aus dem Produkt des an der Kathode ankommenden Ionenstroms j^+ und der entsprechenden Zerstäubungsrate $S(\bar{E}_i, 0)$ (Gl. 2.1.1).

$$(2.2.6) \quad n\bar{v}_0 = j^+ \cdot S(\bar{E}_i, 0)$$

wobei n die Dichte der zerstäubten Atome und $\bar{v}_0$ die mittlere Austrittsgeschwindigkeit bedeuten.

Setzen wir den Ausdruck der Gl. (2.2.1) in die Gl. (2.2.6) ein und beachten, daß $E = \bar{E}_i$ nach der Gl. (2.2.5) ist, dann ergibt sich:

$$(2.2.7) \quad \frac{n \bar{v}_0}{j} = \frac{\beta \cdot A_K^{2/5}}{1 + \gamma} \cdot (V_{AK} - V^*)^{2/5(1+\alpha)}$$

wobei nach Gl. (2.2.1)

$$\beta = \frac{3 m_g M \cdot g(M/m_g)}{\pi^2 (m_g + M)^2 U_0} \quad \text{mit } 0,18 \leq g(M/m_g) \leq 0,3 \text{ f\"ur } 0,1 \leq M/m_g \leq 1,5,$$

und wobei $g(M/m_g)$ eine Funktion der Massenverhältnisse ist, die für eine bestimmte Target-Ionen-Kombination konstant bleibt, U_0 die Oberflächenbindungsenergie und m_g bzw. M die Massen des Atoms des Entladungsgases bzw. des Targets bedeuten.

Gl. 2.2.7 enthält die mittlere Austrittsgeschwindigkeit $\bar{v}_0$ der zerstäubten Teilchen, die aber auch von der Entladungsstromdichte, bzw. Spannung abhängt. Nach der Gl. 2.1.5 folgt:

$$(2.2.8) \quad \bar{v}_0 = \left[4 \frac{U_0}{M} \left(\ln \left(\frac{4 m_g M E_i}{(M+m_g)^2} \right) - 1.5 \right) \right]^{1/2}$$

wobei E_i aus Gl. (2.2.5) entnommen wird und die benötigten Konstanten α und K aus der gemessenen Entladungscharakteristik bestimmt werden. Wir sehen, daß Gl. (2.2.8) nur sehr schwach von der mittleren Ionenenergie abhängt. Dieses Ergebnis zeigt, daß in erster Näherung die Atomdichte n der kathodenzerstäubten Atome nach der Gl. (2.2.7) proportional zum Produkt $j \cdot (V_{AK} - V^*)^{2/5(1+\alpha)}$ ist. Für $V^* \ll V_{AK}$ und $\alpha = 3/2$ erhält man $n = C j \cdot V_{AK}$, d.h. die Teilchendichte vor der Kathode in einer Glimmentladung ist etwa der zum Brennen der Entladung zur Verfügung stehenden elektrischen Leistung proportional. Durch Einsetzen der entsprechenden Zahlenwerte ($V_K = 1,46$ kV; $j = 0,14$ mA/cm² und $p = 3,5 \cdot 10^{-2}$ Torr) in die Gl. (2.2.2) erhält man für die Kombination Argon-Eisen folgende Größen:

- a) mittlere Energie des zerstäubenden Gasions, $\bar{E}_i \approx 300$ eV
- b) mittlere Energie des zerstäubten Eisens, $\bar{E} \approx 23,4$ eV
($\bar{v}_0 \approx 8,9 \cdot 10^5$ cm/s)
- c) Standardabweichung der mittleren Energie, nach Gl. (2.1.6)
 $\sigma_E \approx 40,7$ eV

2.3 Resonanzfluoreszenz

2.3.1 Grundlagen

Seit der Entdeckung der Resonanzfluoreszenz durch R. Wood zu Anfang dieses Jahrhunderts entstanden zahlreiche theoretische sowie experimentelle Arbeiten /18/-/22/ zu dem Thema Resonanzstreuung. Die Fluoreszenzeigenschaften verschiedener Atome wurden bereits durch Mitchell & Zemanski /18/ 1933 zusammengefaßt. Seit 1964 wurde die Fluoreszenzspektroskopie in der Chemie zur Spurenanalyse eingesetzt, hauptsächlich im Zusammenhang mit der Flammenspektroskopie (Wineforderer et al /20/). Die Verwendung eines Farbstofflasers als Lichtquelle (anstatt der lange Zeit benutzten Hohlkathodenlampe) bietet etliche Vorteile gegenüber den thermischen Lichtquellen. Durch die hohe Intensität und Monochromasie der Farbstofflaserstrahlung wurde es möglich, elektronische Übergänge in den Atomen bis zur Sättigung anzuregen, d.h. daß die Besetzung der angeregten Energiezustände den statistischen Gewichten entspricht.

Die Bestrahlung der Atome mit einem intensiven Farbstofflaser führt dazu, wie die Bilanzgleichungen bestätigen, daß der Absorptionskoeffizient nicht nur von der Atomzahldichte, sondern auch von der Laserintensität bzw. Laserenergiedichte abhängig wird. Quantitative Aussagen der Fluoreszenzspektroskopie erfordern eine Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeiten der betrachteten Atome und können von der spektralen und zeitlichen Intensitätsverteilung des angewandten Farbstofflasers abhängen. Nehmen die zu untersuchenden Atome eines Elementes gleichberechtigt am Absorptions- bzw. Emissionsprozeß teil, unabhängig von ihrer spektralen Lage, so spricht man von einer homogenen Absorption bzw. Emission (homogene Linienverbreiterung). Falls die Atome eine Geschwindigkeitsverteilung in der Richtung des eingestrahlten Lichtes besitzen, dann streuen die Resonanzfrequenzen dieser Atome mit der statistischen Verteilung ihrer Geschwindigkeiten. In diesem Falle sind die Absorptions-Emissions-Prozesse abhängig von der spektralen Lage der Atome. In Anwesenheit einer starken monochromatischen Strahlung der Wellenlänge λ_L des Lasers absorbieren bzw. emittieren nur

die Atome in einem bestimmten Wellenlängenintervall.

Wir untersuchen zunächst die Fluoreszenzeigenschaften eines Ensembles, dessen Atome homogen absorbieren.

Aufgrund der Dirac'schen Strahlungstheorie, wie Weißkopf und Wigner /21/ gezeigt haben, können wir für den Fall der homogenen Linienverbreiterung die Linienform der atomaren Übergänge durch eine Lorentz'sche Funktion beschreiben. Es seien A_{ij} und B_{ij} die Einstein'schen Koeffizienten, g_i die statistischen Gewichte, $f_N(\nu - \nu_{ij})$ die natürliche Linienform und $\Delta\nu_N = \frac{1}{2\pi} \sum_j A_{ij}$ die entsprechende Linienbreite der Atome.

Die Strahlung des Farbstofflasers kann durch eine zeit- und frequenzabhängige Energiedichte $U(\nu, t)$ beschrieben werden. Näherungsweise kann diese spektrale Energiedichte in einer zeitlichen und frequenzabhängigen Produktfunktion dargestellt werden.

Betrachten wir jetzt einen Laser, der im Zeitpunkt $t = 0$ eingeschaltet und nach einer Dauer T abgeschaltet wird. Gleichzeitig soll die Strahlung dieses Lasers einen spektralen Verlauf haben, der (der mathematischen Einfachheit wegen) auch durch ein Lorentz-Profil beschrieben wird, dessen spektrale Breite der des Lasers entspricht und dessen Frequenz ν_L (Maximum der Verteilung) nicht unbedingt mit der Resonanzlinie des Atoms übereinstimmen muß. Nach dem Ansatz, daß der Laser nicht streng monochromatisch ist, sondern eine endliche Bandbreite besitzt, müssen wir bei den Absorptions- bzw. induzierten Emissionsprozessen eine Faltung des Linienprofils $f(\nu - \nu_{ij})$ mit dem Laserprofil $U(\nu - \nu_L) \mathcal{J}(t)$ durchführen. Das ergibt

$$(2.3.1) \quad b_{ij}(t) = \mathcal{J}(t) B_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} f(\nu - \nu_{ij}) \cdot U(\nu - \nu_L) \cdot d\nu$$

wobei
$$f(\nu - \nu_{ij}) = \frac{2\Delta\nu_N/\pi}{4(\nu - \nu_{ij})^2 + \Delta\nu_N^2}$$
 die Linienform,

$$\mathcal{J}(t) = \begin{cases} 1 & : 0 \leq t \leq T \\ 0 & : t < 0; t > T \end{cases}$$

den zeitlichen Verlauf des Lasers

und
$$U(\nu - \nu_L) = \rho_0 \frac{2\Delta\nu_L/\pi}{4(\nu - \nu_L)^2 + \Delta\nu_L^2}$$
 die spektrale Liniendichte beschreiben. ρ_0 sei die Energiedichte des Lasers.

Die Besetzungsdichten in den beiden am Übergang beteiligten Termen seien $n_2(t)$ (oben) und $n_1(t)$ (unten), die Gesamtdichte, die konstant sein soll, bezeichnen wir mit $n_T = n_1 + n_2$. Aus diesen Betrachtungen folgen die Bilanzgleichungen für ein Zwei-Niveau-System (nur zwei Energiezustände sind am Fluoreszenzprozess beteiligt):

$$(2.3.2) \quad \dot{n}_2 = n_1 b_{12}(t) - n_2(b_{21}(t) + A_{21}) \quad \text{mit den Bedingungen:}$$

$$n_2(t=0)=0; \quad n_T=n_1+n_2$$

wo b_{12} , b_{21} aus der Gl. (2.3.1) zu entnehmen sind.

Die Lösung dieses Systems, in welchem der Laserimpuls der Einfachheit halber als ein Rechteckpuls der Dauer T angenommen wurde, ist:

$$(2.3.3) \quad \frac{n_2(t)}{n_T} = \frac{g_2}{g_1+g_2} \frac{U_\nu/U_s}{1+U_\nu/U_s} \left[1 - \exp(-A_{21}(1+U_\nu/U_s)t) \right] \quad \text{für } 0 \leq t \leq T$$

$$\text{und} \quad \frac{n_2(t)}{n_T} = \frac{g_2}{g_1+g_2} \frac{U_\nu/U_s}{1+U_\nu/U_s} \left[1 - \exp(-A_{21}(1+U_\nu/U_s)T) \right] \cdot \exp[A_{21}(T-t)]$$

für $t > T$, wobei $U_s = \frac{g_1}{g_1+g_2} \left(\frac{8\pi h}{\lambda_{21}^3} \right) (1+\epsilon^2)$ die Sättigungsenergiedichte,

$\epsilon = 2 \frac{\nu_L - \nu_{12}}{\Delta\nu_L}$ der Linienlagefaktor, $\Delta\nu_T = \Delta\nu_N + \Delta\nu_L$ die Gesamtlinienbreite

und U_ν die spektrale Energiedichte des Lasers bedeuten ($U_\nu \equiv U(0) = \frac{2P_0}{\pi \Delta\nu_L}$).

Aus der Gl. (2.3.3) sehen wir, daß die Sättigungsenergiedichte U_s von der spektralen Lage und Breite des Lasers abhängig ist. Für einen spektral sehr schmalen Laser, $\Delta\lambda_L \approx 10^{-3} \text{ \AA}$ (z.B. mit zwei Fabry-Perot-Interferometern im Resonator) wird die spektrale Lage des Lasers, in bezug auf die Absorptionslinie, die Sättigungsenergiedichte beeinflussen, da diese mit dem Quadrat des Linienabstandes wächst.

Abb. 2.3.1 zeigt die Darstellung des Besetzungsdichten-Verlaufes nach Gl. (2.3.3).

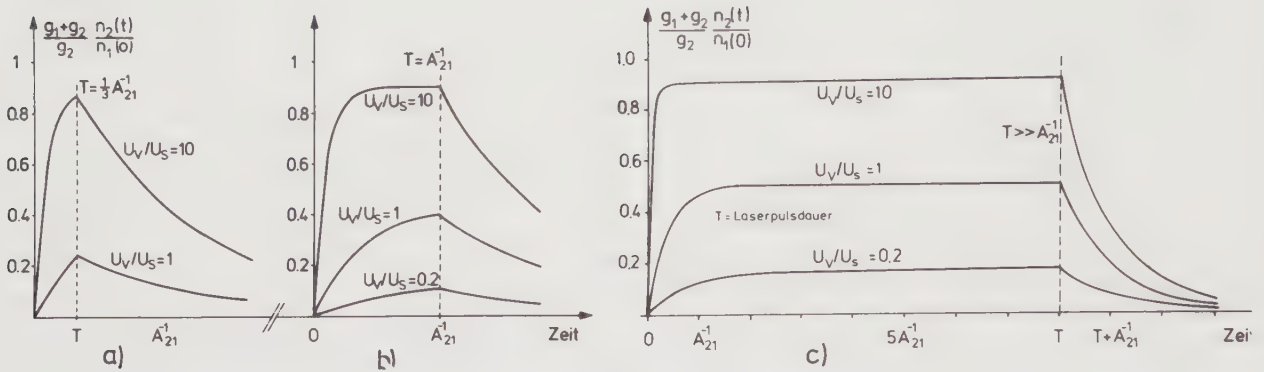


Abb. 2.3.1 Zeitlicher Verlauf eines Zwei-Niveau-Atomsystems für einen Rechteck-Laserpuls der Dauer T , für:
a) $T < A_{21}^{-1}$; b) $T = A_{21}^{-1}$; c) $T \gg A_{21}^{-1}$

Die natürlichen Linienbreiten sind in der Größenordnung $10^{-4} \text{ \AA}$, so daß für Farbstofflaser, die Linienbreiten von ca. $10^{-1} \text{ \AA}$ haben, ϵ zu vernachlässigen ist, falls die Spektralverschiebung $\nu_L - \nu_{12}$ klein gegen die gesamte Linienbreite ist. Das spektrale Profil des Lasers kann in diesem Fall als konstant betrachtet werden. Als spektrale Energiedichte des Lasers ergibt sich dann:
 $U_\nu = \rho_0 / \Delta \nu_L$.

Für Zeiten $A_{21}^{-1} \ll t < T$ entsteht ein Gleichgewicht zwischen den Besetzungen, und man erhält dann:

$$(2.3.4) \quad n_2 = \frac{g_2}{g_1+g_2} \frac{U_\nu/U_s}{1+U_\nu/U_s} \cdot n_T, \quad \text{mit} \quad U_\nu/U_s = \frac{g_1+g_2}{g_1} \frac{\lambda^5}{8\pi h c^2} \frac{I_L}{\Delta \lambda_L}$$

wobei I_L die Laserintensität und $\Delta \lambda_L$ die Laserbandbreite bedeuten.

In praktischen Einheiten erhält man für U_ν/U_s :

$$(2.3.5) \quad U_\nu/U_s = 6,67 \cdot 10^{-2} \frac{g_1+g_2}{g_1} \cdot \frac{\lambda^5 [\mu\text{m}]}{\Delta \lambda_L [\text{\AA}]} I_L [\text{W/cm}^2]$$

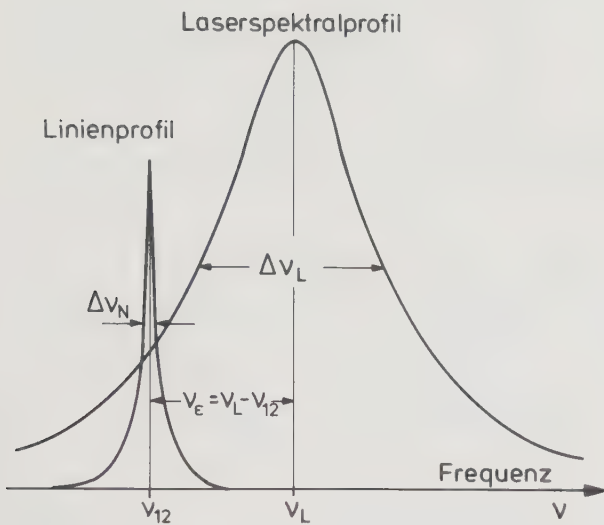


Abb. 2.3.2 a)

Darstellung zwei verschiedener Lorentz-Profile. Δv_N = natürliche Linienbreite.
 Δv_L = Laserlinienbreite.
 $\Delta v_T = \Delta v_L + \Delta v_N$ Gesamtlinienbreite

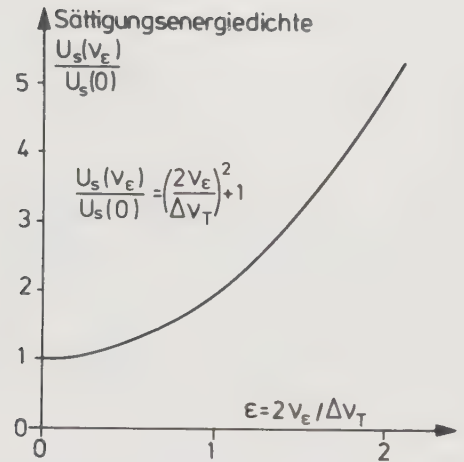


Abb. 2.3.2 b)

Abhängigkeit der Sättigungsenergiedichte vom Linienfaktor

Ein derzeitiger kommerzieller Laser von 500 Watt Leistung, bei einer Wellenlänge von $3000 \text{ \AA}$, mit einer spektralen Breite von $0,1 \text{ \AA}$, fokussiert auf 10 mm^2 , ergibt nach Gl. (2.3.5):

$$U_v/U_s = 16,2.$$

Aus Gl. (2.3.4) folgt, daß für sehr kleine Laserintensitäten die Besetzungsdichte n_2 proportional zur Laserintensität ist, so daß sich Leistungsschwankungen des Lasers in diesem Falle auf das Streusignal, das proportional zu n_2 ist, auswirken. Im entgegengesetzten Fall, bei dem die Laserintensität groß ist gegen die Sättigungsintensität, wird das Streusignal praktisch unabhängig von den Leistungsschwankungen der Lichtquelle. Aus dem Zahlenbeispiel sehen wir, daß für den erwähnten Laser, mit $U_v/U_s = 16,2$ das Besetzungsverhältnis praktisch den statistischen Gewichten entspricht ($n_2/n_1 = \frac{g_2}{g_1+g_2}$ für $U_v/U_s = \infty$ und $n_2/n_1 = 0,94 \frac{g_2}{g_1+g_2}$ für $U_v/U_s = 16,2$).

2.3.2 Bilanzgleichungen eines Drei-Niveau-Systems

Wir betrachten jetzt ein Atomsystem, in dem wie eben ein oberes Niveau angeregt wird, jedoch die Auslöschung nicht nur durch Übergang in den Grundzustand, sondern auch durch Übergänge in andere metastabile Zustände (3...m...k) stattfinden kann.

Indizes 1 und 2 bezeichnen das Grund- bzw. obere Niveau.

Die Atome sollen, wie vorher, eine homogene Linienverbreiterung haben. Das spektrale Band des Lasers sei ein Rechteckprofil, wobei $U_\nu = \frac{\rho}{\Delta\nu_L} = \frac{I_L}{c \Delta\lambda_L}$ die spektrale Dichte des Lasers bedeutet.

Aus der Abb. 2.3.3 können wir folgende Bilanzgleichungen ansehen:

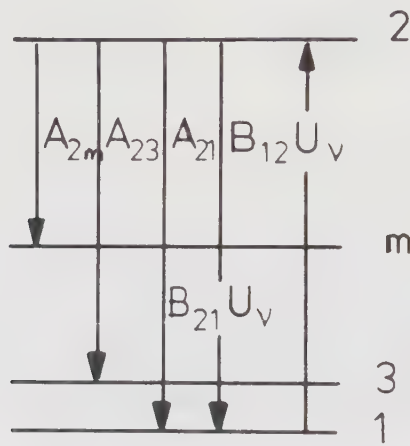


Abb. 2.3.3 Schematische Darstellung der beteiligten Energiezustände eines Drei-Niveau-Systems

$$\begin{aligned}
 (2.3.6) \quad \dot{n}_2 &= B_{12} \cdot U_\nu n_1 - \left(\sum_{m=3}^k A_{2m} + A_{21} + B_{21} \cdot U_\nu \right) n_2 \\
 \dot{n}_1 &= -B_{12} \cdot U_\nu n_1 + (A_{21} + B_{21} \cdot U_\nu) n_2 \\
 \dot{n}_m &= A_{2m} n_2 \\
 n_T &= n_1 + n_2 + \sum_{m=3}^k n_m
 \end{aligned}$$

Für die Anfangsbedingungen zur Zeit $t = 0$ wird angenommen, daß alle über dem Grundzustand liegenden metastabilen Zustände unbesetzt sind, so daß

$$n_1(0) = n_T, n_2(0) = 0 \text{ und } n_m(0) = 0$$

wobei n_T die Gesamtdichte bedeutet.

Bezeichnet man die Lebensdauer des oberen Energiezustandes durch

$$(2.3.7) \quad \tau_2^{-1} = A_{21} + \sum_m A_{2m}$$

wobei A_{21} die Übergangswahrscheinlichkeit des Überganges $2 \rightarrow 1$, und $\sum_{m=3}^k A_{2m}$ die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aller anderen vom Niveau 2 ausgehenden Übergänge bedeutet.

Die Lösung des Gleichungssystems liefert in ähnlicher Weise wie für das Zwei-Niveau-System einen Referenz-Parameter U_s , mit dem U_v verglichen werden kann. Der Ähnlichkeit des Ausdruckes wegen nennen wir ihn auch "spektrale Sättigungsenergiedichte". Aus den Gleichungen ergibt sich:

$$(2.3.8) \quad U_s = \frac{g_1}{g_1 + g_2} \frac{8\pi h}{\lambda^3} \left(\frac{\tau_2^{-1}}{\sum_m A_{2m}} \right)$$

Das Verhältnis zwischen der Spektralenergiedichte des Lasers U_v und U_s erhält man in ähnlicher Weise wie in Gl. (2.3.5) (praktische Einheiten), und es ergibt sich:

$$(2.3.9) \quad U_v/U_s = 6,67 \cdot 10^{-2} \frac{g_2 + g_1}{g_1} \frac{\sum_m A_{2m}}{\tau_2^{-1}} \frac{\lambda^5 [\mu\text{m}]}{\Delta\lambda [\text{\AA}]} I_L [\text{W/cm}^2]$$

Den zeitlichen Verlauf des oberen Energiezustandes, $n_2(t)$, erhält man ebenfalls aus dem Gleichungssystem:

$$(2.3.10) \quad n_2(t) = C \left[1 - \exp(-(a-b)t) \right] \exp(-bt) n_T,$$

wobei C , a und b Funktionen von U_v/U_s , A_{21} und $\sum_m A_{2m}$ sind. Für $U_v/U_s \gg 1$ gilt folgender Ausdruck:

(2.3.10 a)

$$\frac{n_2(t)}{n_T} = \frac{g_2}{g_1+g_2} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[\left(\frac{2g_2}{g_1+g_2} \sum_m A_{2m} - \tau_2^{-1} \cdot U_V/U_S \right) t \right] \right\} \exp \left(- \frac{g_2}{g_1+g_2} \sum_m A_{2m} t \right)$$

Der erste Term (zwischen $\{ \}$) liefert den Anstieg der Besetzung und tendiert rapide auf 1 zu, da $U_V/U_S \gg \frac{2 \cdot g_2}{g_1+g_2} \sum_m A_{2m} \cdot \tau_2$ ist.

Der letzte Term beschreibt die Entleerung des oberen Niveaus. (Für Zeiten $t \gg (\sum_m A_{2m})^{-1}$ wird $n_2(t) \approx 0$.)

Nach Gl. (2.3.10) wurde die Besetzungsdichte des oberen Eisenniveaus $y^5D_4^0$ berechnet (Abb. 2.3.4).

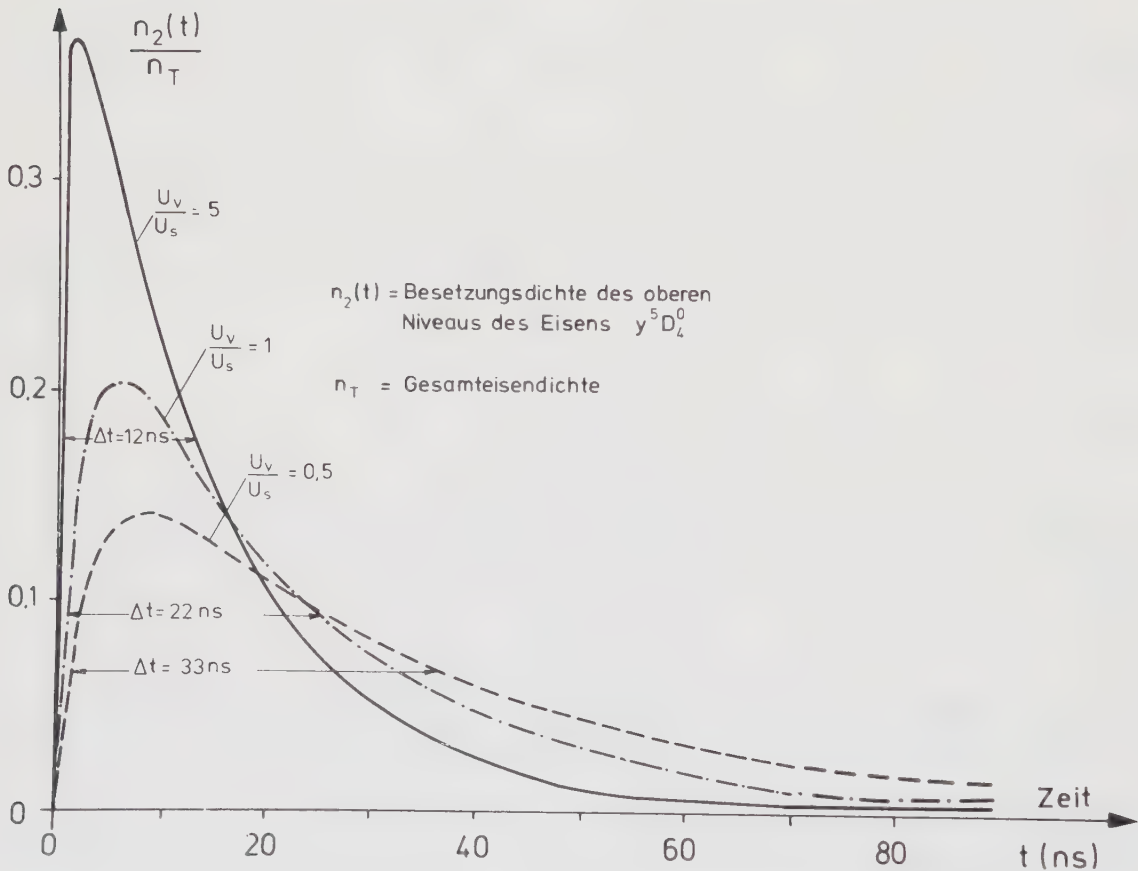


Abb. 2.3.4

Nach Gl. (2.3.10) berechneter zeitlicher Verlauf der Besetzungsdichte des oberen Eisenzustandes für verschiedene spektrale Energiedichten des Lasers.

Die von der spektralen Energiedichte des Lasers abhängigen Zeitkonstanten a^{-1} und b^{-1} errechnen sich aus folgenden Gleichungen:

$$(2.3.11) \quad a = h + \mu \quad \text{und} \quad b = h - \mu$$

$$\text{wobei } h = 1/2 \cdot (U_v/U_s + 1) \cdot \tau_2^{-1}$$

$$\text{und} \quad \mu = \left[h^2 - \frac{g_2}{g_1 + g_2} \sum_m A_{2m} \cdot \tau_2^{-1} \cdot U_v/U_s \right]^{1/2}$$

Für $U_v/U_s \gg 1$ erhält man folgende Näherungen:

$$(2.3.11 \text{ a}) \quad a \approx \tau_2^{-1} \cdot U_v/U_s - \frac{g_2}{g_1 + g_2} \sum_m A_{2m}; \quad b \approx \frac{g_2}{g_1 + g_2} \sum_m A_{2m}$$

Die Konstante C der Gl. (2.3.10) ergibt sich zu:

$$(2.3.12) \quad C = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \frac{\tau_2^{-1}}{(a-b)} U_v/U_s,$$

und für $U_v/U_s \gg 1$ erhält man:

$$(2.3.12 \text{ a}) \quad C \approx \frac{g_2}{g_1 + g_2}$$

Den Zeitpunkt t_m , in dem die Besetzungsdichte des oberen Niveaus das Maximum erreicht, erhält man aus dem Ausdruck:

$$(2.3.13) \quad t_m = \frac{\ln(a/b)}{a-b}$$

Für $U_v/U_s \gg 1$ ergibt sich:

$$(2.3.13 \text{ a}) \quad t_m \approx (U_v/U_s)^{-1} \cdot \ln \left(\frac{g_1 + g_2}{g_2} \frac{\tau_2^{-1}}{\sum_m A_{2m}} U_v/U_s \right) \tau_2$$

Berechnet man die Besetzungsdichte des oberen Energiezustandes $n_2(t)$ für $t = t_m$ als Funktion des Parameters U_v/U_s und vergleicht das Ergebnis mit dem Ausdruck der Gl. (2.3.4) für das Zwei-Niveau-System, dann sieht man (Abb. 2.3.5) praktisch den gleichen "Sättigungsverlauf" wie der des Zwei-Niveau-Systems.

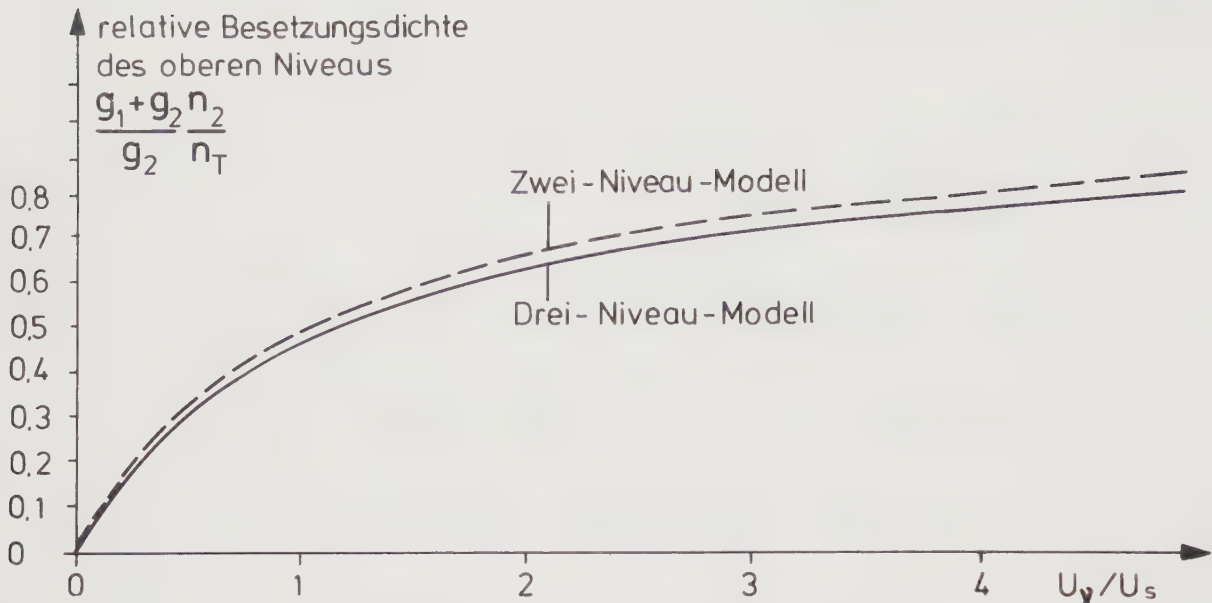


Abb. 2.3.5

Vergleich zwischen der Besetzungsdichte eines Zwei-Niveau-Systems mit einem Drei-Niveau-System. Bei letzterem wurde das Verhältnis $n_2(t)/n_T$ (Gl. 2.3.10 a) zur Zeit $t = t_m$ dargestellt.

Die Besetzungsdichte eines metastabilen Energiezustandes m zwischen dem oberen- und dem Grundzustand ergibt sich nach der Gl. (2.3.6) zu:

$$(2.3.14) \quad n_m(t) = A_{2m} \cdot C \left\{ \left[\frac{1}{a} \exp[(b-a)t] - \frac{1}{b} \right] \exp(-bt) + \frac{a-b}{ab} \right\} n_T$$

Für $U_v/U_s \gg 1$ und $t \gg \tau_2$ erhält man:

$$(2.3.14 \text{ a}) \quad n_m(t) \approx \frac{A_{2m}}{\sum_i^k A_{2i}} n_T$$

Diese letzte Gleichung zeigt, daß die Besetzungsdichte der metastabilen Niveaus zu den Übergangswahrscheinlichkeits-Verhältnissen proportional ist. Dieses Ergebnis ist zu erwarten, da dieses Niveau sich nach den obigen Annahmen (Abb. 2.3.3) nicht entleeren kann. Die Entleerung des Grundzustandes ist eine direkte Konsequenz des optischen Pumpens in diesem Drei-Niveau-Modell. Aus dem Gleichungssystem erhält man für die Zeitabhängigkeit des Grundzustandes folgenden Ausdruck:

$$(2.3.15) \quad n_1(t) = [A \exp(-at) + B \exp(-bt)] \cdot n_T, \quad \text{mit}$$

$$A = \frac{\frac{g_2}{g_1+g_2} \tau_2^{-1} \cdot U_v/U_s - b}{a - b} \quad \text{und} \quad B = \frac{a - \frac{g_2}{g_2+g_1} \tau_2^{-1} \cdot U_v/U_s}{a - b}$$

Für $U_v/U_s \gg 1$ ergibt sich:

$$(2.3.15 \text{ a}) \quad n_1(t) \approx n_T \cdot \left[1 + \frac{g_2}{g_1+g_2} \frac{\sum_m A_{2m}}{\tau_2^{-1}} \left[\exp\left[-(U_v/U_s) \tau_2^{-1} \cdot t\right] - 1 \right] \exp\left(-\frac{g_2 \sum_m A_{2m}}{g_1+g_2} t\right) \right]$$

Das zeitliche Verhalten dieser Besetzungsdichten für das Eisen-Atomsystem wird in der Abb. 2.3.6 dargestellt.

Substanzen, deren Grundzustand in Feinstruktur-niveaus aufgespalten ist, zwischen denen nahezu keine optischen und stoß-induzierten Übergänge während des Laserpulses stattfinden, haben im allgemeinen ein Verhalten, das durch diese Gleichungen beschrieben wird. Ein Beispiel dafür ist das Eisenatom. Die Elektronen werden während des Laserpulses aus dem Grundniveau in höhere Feinstruktur-niveaus gepumpt, so daß nach Zeiten $t > \tau_2$ keine Absorption mehr möglich ist (Abb. 2.3.6).

Aus diesen Bilanzgleichungen ergeben sich die zeitlichen und laserintensitätsabhängigen Besetzungsdichten der verschiedenen Zustände eines Atomsystems für den Fall einer homogenen Linienverbreiterung.

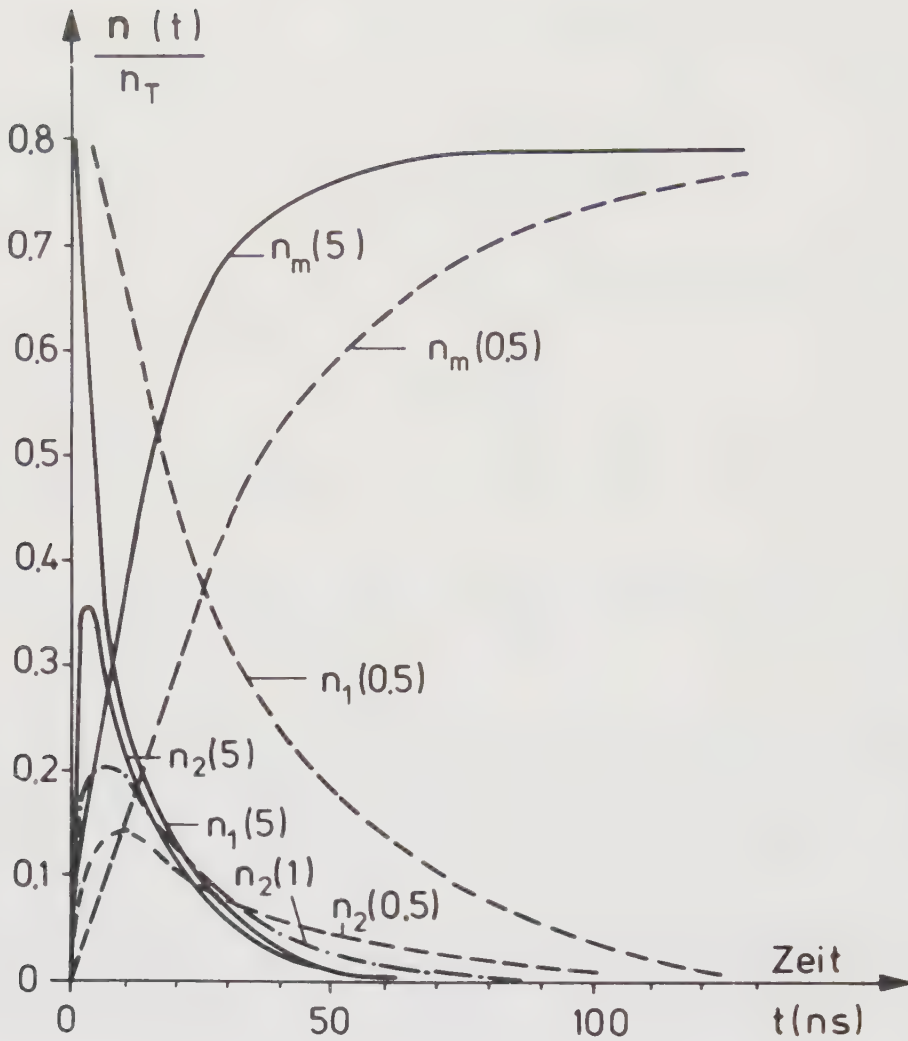


Abb. 2.3.6

Zeitliches Verhalten der Besetzungsdichten des Eisens für verschiedene U_V/U_S . $n_2(U_V/U_S) \hat{=}$ Besetzungsdichte des oberen Niveaus des Eisens ($y \text{ } ^5D_4^0$) als Funktion der Zeit und der spektralen Energiedichtenverhältnisse. $n_m(U_V/U_S) \hat{=}$ Besetzungsdichte des metastabilen Niveaus $a \text{ } ^5F_5$ (0,86 eV). $n_1(U_V/U_S) \hat{=}$ Besetzungsdichte des Grundniveaus $a \text{ } ^5D_4$.

Ein etwas komplizierterer Fall entsteht bei inhomogener Linienverbreiterung, wobei die Verbreiterung durch Dopplereffekt und dessen Einfluß auf den Absorptionsprozeß berücksichtigt werden muß. Die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen dem Pump- und Emissionsprozeß wurde von Piepmeier /23/,/24/ diskutiert. In dieser Arbeit wurde die Zeitabhängigkeit des Fluoreszenzprozesses vernachlässigt. Arbeiten, in denen theoretische Aspekte der Resonanzfluoreszenz hinsichtlich der Betrachtung von großen Laserintensitäten und langen Pulsdauern verallgemeinert wurden, sind z.B. in /25/-/28/ beschrieben worden.

Die Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz durch magnetische Felder wurde u.a. von M. Born /29/ zusammenfassend diskutiert. Allgemeinere Fragestellungen über Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse der Resonanzfluoreszenz in Magnetfeldern sind in /18/ und /30/ ausführlich untersucht worden.

3. EXPERIMENTELLER AUFBAU

3.1 Farbstofflaser

3.1.1 Theoretische Grundlagen

Der erste Farbstofflaser wurde 1966 von Sorokin und Mitarbeitern in den USA und Schäfer et al in Deutschland /31/ entwickelt, so daß seine Eigenschaften, Arbeitsweise und die notwendigen Farbstoffe bereits in der Literatur, z.B. /31/-/35/ ausführlich beschrieben sind und deswegen hier nur kurz geschildert werden. Die wichtigste Eigenschaft dieser Laserart ist seine Abstimmbarkeit, die einen spektralen Bereich von ca. 3500 bis 11.000 Å überstreicht. Durch Frequenzmischung kann dieser spektrale Bereich zum Ultravioletten und Infraroten hin erweitert werden.

Die Arbeitsweise der Farbstofflaser möchte ich kurz skizzieren: Alle für Laserzwecke in Frage kommenden Farbstoffe haben ein Termschema, wie es typisch Abb. 3.1.1 darstellt.

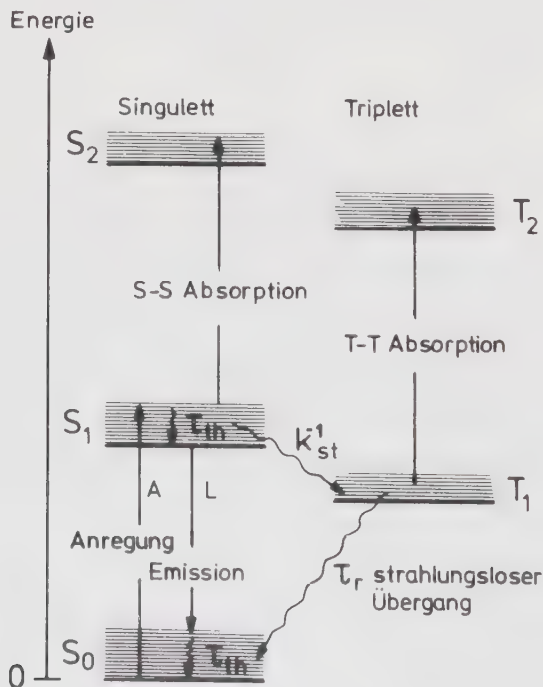


Abb. 3.1.1 Termschema eines Laser-Farbstoffes (Ausschnitt)

Im thermischen Gleichgewicht befinden sich bei Zimmertemperatur alle Elektronen im Singulett-Grundzustand. Die höheren Schwingungszustände sind nur schwach besetzt, da ihre Energiedifferenzen (ca. 0,1 eV) groß sind gegen die mittlere thermische Energie. Wird das Molekül durch Einstrahlung von Licht angeregt (gepumpt), so finden Absorptionsprozesse statt, durch die die oberen Niveaus im Singulett-System, z.B. S_1 , besetzt werden. In sehr kurzen Zeiten (ca. 1 ps) wird in strahlungslosen Übergängen Energie an die Umgebung abgegeben, so daß die angeregten Elektronen in den niedrigsten Schwingungszustand des Terms S_1 gelangen. Von dort aus sind strahlungslose Übergänge in die Schwingungszustände des Terms S_0 möglich. Diese Zustände sind jedoch unbesetzt, so daß eine Besetzungsinversion vorliegt. Dieser Übergang (Abb. 3.1.1) entsprechendes Licht kann vom Molekül durch induzierte Emission verstärkt werden. Daraus folgt die Lasereigenschaft des Farbstoffes. Daneben müssen einige unerwünschte Prozesse mit berücksichtigt werden; insbesondere strahlungslose Übergänge zwischen dem Singulett- und Triplett-System ($S_1 \rightarrow T_1$). Dadurch kann eine Absorption des Laserlichtes im Triplett-System stattfinden, die die Effizienz des Farbstoffes stark herabsetzt. Außerdem könnte es wegen der Leerung des Singulett-Systems durch Übergänge in das Triplett-System zu einer langsamen Auslöschung der Laseremission kommen, wären nicht auch strahlungslose Übergänge in der entgegengesetzten Richtung ($T_1 \rightarrow S_0$) möglich. Diese sind von besonderer Bedeutung für Dauerstrich-Farbstofflaser. Eine mehr quantitative Betrachtung (nach [4]) ergibt, daß Besetzungsinversion nur für Zeiten $t_0 < 2 \epsilon_{SS}(\lambda_M) / k_{ST} \cdot \epsilon_{TT}(\lambda_L)$ zu erhalten ist, wobei $\epsilon_{SS}(\lambda_M)$ und $\epsilon_{TT}(\lambda_L)$ die molekularen Absorptionskoeffizienten für die $S_0 \rightarrow S_1$ bzw. $T_1 \rightarrow T_2$ Übergänge, gemessen im Maximum der Absorption λ_M bzw. der Laserwellenlänge λ_L , sind. k_{ST} ist die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Singulett-Triplett-Übergänge. Typische Zahlenwerte dieser Größen sind: $\epsilon_{SS}(\lambda_M) / \epsilon_{TT}(\lambda_L) = 10$ und $k_{ST}^{-1} = 50$ bis 100 ns [34], so daß $t_0 \approx 1$ /us. Für die mit Blitzlampen (Leuchtdauer ≈ 1 /us) gepumpten Farbstoffe ist diese Bedingung besonders wichtig, weshalb nur eine bestimmte Zahl von Farbstoffen mit geringen Wahrscheinlichkeiten für die Inter-System-Übergänge geeignet

sind. Für den kontinuierlichen Farbstoffbetrieb werden spezielle Stoffe (Triplet State Quenchers) in der Farbstofflösung eingesetzt, um z.B. die $T_1 \rightarrow S_0$ Raten zu erhöhen.

3.1.2 Wellenlängeneinstellung und Linienbreiten

Die Wellenlängeneinstellung des Farbstofflasers erfolgt in zwei Schritten: Zuerst wird durch die Wahl des Farbstoffes, des Lösungsmittels und der Konzentration, d.h. im wesentlichen der chemischen Mittel, ein Wellenlängenband vorgegeben. Die Feinabstimmung innerhalb dieses Bandes erfolgt dann durch optische Mittel. Abb. 3.1.2 stellt die Abstimmbereiche der wichtigsten Farbstoffklassen zusammen mit den üblichen Anregungsmethoden dar.

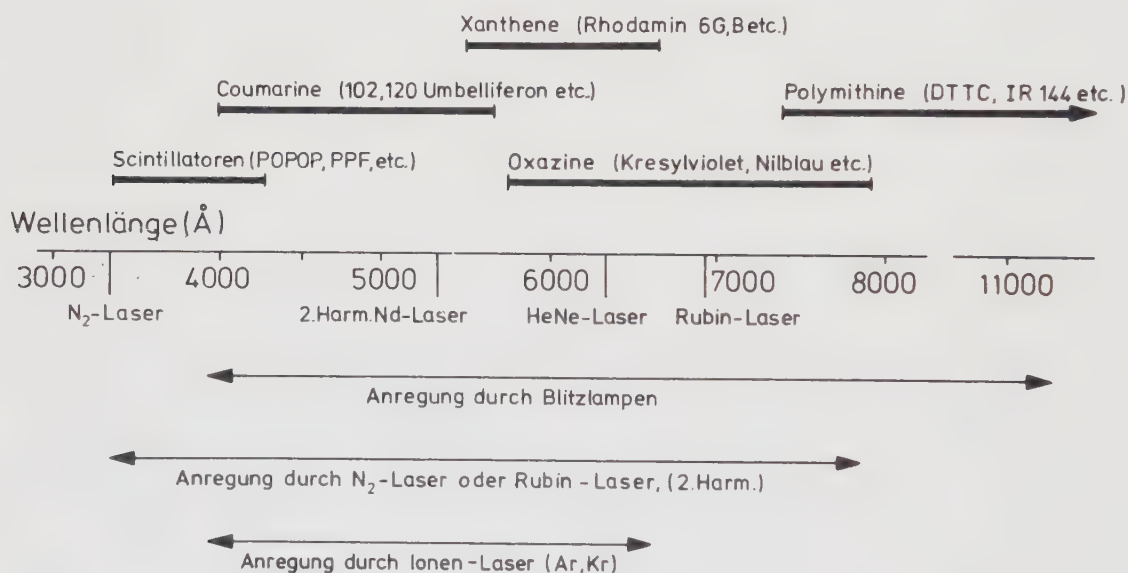


Abb. 3.1.2 Spektralbereiche einiger Farbstoffklassen mit üblichen Pumpmethoden

Nach der Entscheidung, auf welcher Wellenlänge der Farbstofflaser arbeiten soll, wird der Farbstoff, seine Konzentration und das Lösungsmittel so gewählt, daß die Laserleistung möglichst groß wird. Bei der Wahl der Konzentration und des Lösungsmittels muß man beachten, daß der Farbstoff nicht in beliebiger Konzentration für Laserzwecke dienen kann. Falls die Konzentration klein ist (z.B. $< 10^{-6}$ M/l) sind nicht ge-

nügend Absorptionszentren für das Pumplicht vorhanden, so daß der Laserwirkungsgrad klein wird. Eine obere Grenze der Konzentration liegt bei etwa 10^{-2} M/l, bei der das Pumplicht nicht mehr in die Farbstofflösung eindringt und außerdem eine Eigenabsorption des Laserlichtes stattfindet. Diese Abhängigkeit wurde z.B. von Weber /37/ für Rhodamin 6 G und Rhodamin B gemessen. Beide Punkte, Farbstoffkonzentration und Lösungsmittel beeinflussen nicht nur, wie erwähnt, die Laserausbeute, sondern auch die Wellenlänge des Arbeitsmaximums. Eine Verschiebung des Maximums von einigen hundert Åström kann durch Änderung der Konzentration oder des Lösungsmittels verursacht werden. Im allgemeinen verschiebt eine höhere Farbstoffkonzentration die Laseremission zu längeren Wellenlängen. Eine weitere sehr wichtige Eigenschaft des Lösungsmittels ist sein Kühlungsvermögen. Während des Pumpens können durch Erhitzung des Farbstoffes chemische Zersetzungen oder Turbulenzen, die zu optischen Inhomogenitäten führen, auftreten. Deswegen wird auch der Farbstoff durch einen Wärmeaustauscher umgewälzt.

Die Feinabstimmung beeinflußt nicht nur die spektrale Lage der Laserlinien, sondern auch deren Breite. Sie erfolgt durch das Einsetzen von Dispersionselementen, wie z.B. Prismen, Gittern, Interferenz Filtern (IF) oder Fabry-Perot-Interferometern (FPI) in den Laserresonator. Wir werden jedes dieser Elemente kurz betrachten.

a) Prismen (Abb. 3.1.3 a)

In Anordnungen, in denen Verluste eine große Rolle spielen, werden Prismen bevorzugt, die unter dem Brewster-Winkel benutzt werden. Für die Winkeldispersion $d\alpha/d\lambda$ eines solchen Prismas gilt: $d\alpha/d\lambda = 2dn/d\lambda$, und für die Linienbreite in einem Resonator, der unter dem Brewster-Winkel geschnittenes Prisma enthält, ergibt sich:

$$\Delta\lambda \approx \left(\frac{dn}{d\lambda}\right)^{-1} \cdot \frac{\Delta\theta}{4}$$

wobei $\Delta\theta$ die Laserstrahldivergenz und $dn/d\lambda$ die Dispersion des Prismenmaterials bedeuten.

Für $\Delta\theta = 2 \text{ mrad}$ und für schweres Flintglas, mit $(\frac{dn}{d\lambda}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ erhält man $\Delta\lambda \approx 2.5 \text{ nm}$.

Meist werden Prismen in kontinuierlichen Farbstofflasern verwendet, die aber hier nicht in Betracht gezogen werden.

b) Gitter

In mehreren kommerziellen Farbstofflasern werden Beugungsgitter zur Wellenlängenabstimmung verwendet. In der Autokollimations-Anordnung (Littrow-Anordnung - Abb. 3.1.3 b) gilt für die Winkeldispersion

$$\frac{d\alpha}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos \alpha} \quad \text{wobei } m \text{ die Ordnung und } d \text{ die Gitterkonstante bedeuten.}$$

Die Linienbreite, die mit einem Gitter erreicht werden kann, erhält man mit $d\alpha \approx \Delta\theta$ als Laserstrahldivergenz:

$$\Delta\lambda \approx \left(\frac{d \cos \alpha}{m} \right) \Delta\theta \quad \text{Für die gleiche Divergenz wie im vorigen Beispiel: } \Delta\theta = 2 \text{ mrad,}$$

$d^{-1} = 1.200 \text{ Striche/mm}$ und $m = 1$ ergibt sich:

$$\Delta\lambda \approx 1,5 \text{ nm}$$

Dieser Wert kann noch durch Einsatz eines Teleskops um einen Faktor 10 - 50 verbessert werden. Die Benutzung eines Gitters führt aber zu einer Erhöhung der Resonatorverluste; einmal dadurch, daß nur etwa 60 - 80 % des Lichtes reflektiert werden (der Rest geht in andere Ordnungen) und zweitens durch Verluste beim Einsetzen eines Teleskops.

c) Interferenzfilter und Fabry-Perot-Interferometer

Einige Farbstofflaser benutzen, der hohen Lichtdurchlässigkeit und schmalen Bandbreite wegen, nur verlustarme, dielektrische Interferenzfilter (IF) im Resonator (Abb. 3.1.3 c)); dies ist in unserem Experiment der Fall.

Solch ein IF arbeitet nach dem Prinzip des Fabry-Perot-Interferometers (FPI). Eine Schicht definierter Dicke (Etalon) ist auf beiden Seiten mit einem hoch reflektierenden Belag versehen. Im Falle des sogenannten dielektrischen Filters besteht dieser Belag auf einer Folge von $\lambda/4$ -Schichten mit abwechselnd hoher und niedriger Brechungszahl.

Die Wellenlängen für maximale Transmission, λ_0 , werden durch die optische Etalondicke d und die Interferenzordnung m nach folgendem Ausdruck bestimmt: $\lambda_0 = 2d/m$.

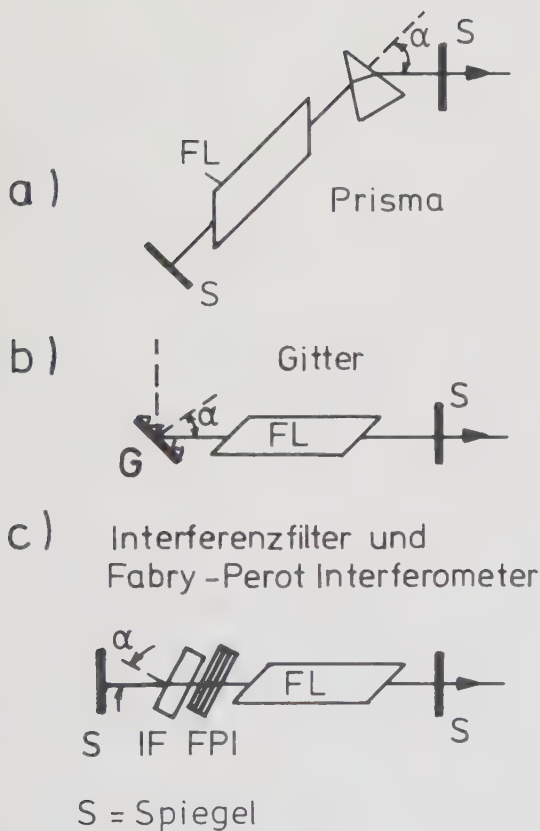


Abb. 3.1.3

Mögliche Feinabstimmungs-Anordnungen der Farbstofflaser

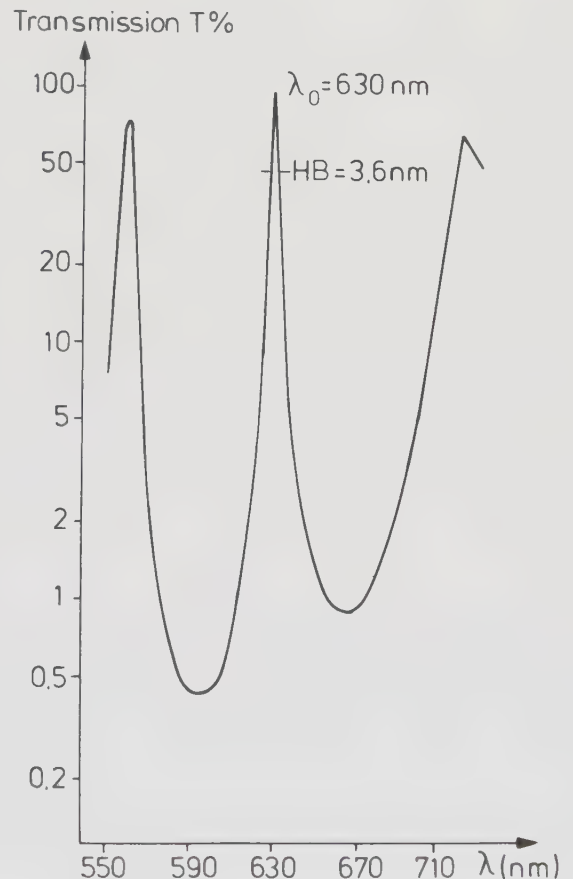


Abb. 3.1.4

Typische Transmissions-Charakteristik eines Interferenzfilters

Die Etalondicke legt auch den Abstand zwischen zwei Maxima der Transmission fest (vgl. 3.1.4), das sog. Dispersionsgebiet D :

$$(3.1.1) \quad D = \frac{\lambda_0^2}{2 \sqrt{u d}}$$

Die Schärfe des Maximums wird durch das Reflexionsvermögen R bestimmt. Für die Halbwertsbreite $\delta\lambda$ gilt:

$$(3.1.2) \quad \delta\lambda = \frac{D}{F}, \quad \text{wobei} \quad F = \frac{\pi \sqrt{R}}{1 - R}$$

die Finesse des FPI bedeutet. Diese Formeln gelten streng nur für senkrechte Einstrahlung.

Die Wellenlänge λ für maximale Transmission läßt sich leicht durch Kippen des IF bzw. FPI um einen Winkel α (Abb. 3.1.3 c) entsprechend folgender Gleichung einstellen

$$(3.1.3) \quad \lambda = \lambda_0 (1 - \sin^2 \alpha / u^2)^{1/2}$$

Hierbei ist $\sqrt{u}$ der effektive Brechungsindex (38), der die Einflüsse des Belags berücksichtigt.

Für die Winkeldispersion erhält man aus dieser Gleichung

$$(3.1.4) \quad \frac{d\lambda}{d\alpha} = -\lambda \left(\frac{\sin \alpha \cos \alpha}{\sqrt{u^2 - \sin^2 \alpha}} \right)$$

Für ein Lichtbündel mit einer Divergenz $\Delta\theta$ erhält man durch Einsetzen eines FPI mit der Finesse F folgenden Durchlaßbereich: (Gl. 3.1.4 und Gl. 3.1.2)

$$(3.1.5) \quad \Delta\lambda \approx \lambda_0 \cdot \frac{\sin \alpha}{\mu^2} (\Delta\theta/2) + D/F$$

Aus dieser Gleichung sehen wir, daß die senkrechte Stellung eines FPI im Prinzip den kleinsten Durchlaßbereich ergibt; die exakt senkrechte Stellung muß aber wegen unerwünschter Kopplungen vermieden werden.

Die Laserbreite nach Einsetzen eines FPI kann aus diesen Gleichungen nicht abgeschätzt werden (einen Hinweis dazu liefert Atkinson et al. /39/), jedoch ermöglichen sie, das geeigneteste FPI auszuwählen, wenn die Bandbreite $\Delta\lambda$ des Lasers nach Einsetzen des Dispersionselementes für die grobe Wellenlängeneinstellung (IF) bekannt ist.

Das FPI muß mindestens diese Bandbreite als Dispersionsgebiet haben, um einen Betrieb des Lasers auf mehrere Ordnungen des FPI zu vermeiden. Daraus ergibt sich für eine bestimmte Wellenlänge

$$d_{ud} \leq \lambda_0^2 / 2\Delta\lambda$$

Für eine aktive Bandbreite $\Delta\lambda \approx 15 \text{ \AA}$, erhält man bei $\lambda_0 = 6000 \text{ \AA}$ eine optische Dicke $d_{ud} \leq 0,12 \text{ mm}$. Mit einem Reflexionskoeffizienten von z.B. 67 % erhält man eine Finesse $F = 7,2$ und damit nach Gl. (3.1.2) eine Halbwertsbreite $\delta\lambda \approx 2 \text{ \AA}$. Es sei erwähnt, daß die in diesem Fall beobachtete aktive Breite des Farbstofflasers nur $0,2 \text{ \AA}$ betrug!

Es soll auch noch der Einfluß der Kippung des FPI abgeschätzt werden. Der maximale Kippwinkel α_{MAX} tritt auf, wenn das FPI über ein volles Dispersionsgebiet verstimmt wird. Nach Gl. (3.1.2) und Gl. (3.1.3) ergibt sich

$$\alpha_{MAX} \approx d_{ud} \sqrt{2} \cdot (D/\lambda_0)^{1/2}$$

Unser Zahlenbeispiel (mit $d_{ud} = 1,5$, $D = 15 \text{ \AA}$, $\lambda_0 = 6000 \text{ \AA}$) ergibt einen Winkel $\alpha_{MAX} \approx 110 \text{ mRad} = 7^\circ$.

3.1.3 Frequenzverdopplung

Das optische Spektrum eines gepulsten Farbstofflasers kann durch Frequenzverdopplung zum ultravioletten Bereich (bis ca. $2.300 \text{ \AA}$) erweitert werden. Dies ist durch Anwendung von nicht-linearen, doppelbrechenden Kristallen, wie z.B. KDP (Kalium-Dihydrogenphosphat), möglich. Die Doppelbrechung ermöglicht eine Anpassung der Phase der zweiten Harmonischen an die Grundwelle, jedoch muß der Kristall für jede Wellenlänge des Lasers optimal

eingestellt werden. Der nichtlineare Prozeß verursacht eine Verschärfung der eingestrahnten Laserlinie, und die Ausnützung der Doppelbrechung dreht die Polarisationsrichtung um 90° . Allgemeine Theorien über Frequenzmischung bzw. Frequenzverdopplung sind seit langem bekannt (z.B. Bloembergen, 1965; Boyd & Kleinmann, 1962, usw.) /40/. Hier werde ich kurz einige Eigenschaften des Frequenzverdopplungsprozesses schildern.

Die Leistung bei der verdoppelten Frequenz, die durch einen nichtlinearen Kristall erzeugt wird, ist proportional zu:

$$(3.1.6) \quad P_2 \sim \frac{P_w^2}{A} \left(\frac{\sin \frac{\Delta k l}{2}}{\Delta k l / 2} \right)^2$$

mit P_w als Laserintensität zu der Frequenz ω , $\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega)$ als Wellenvektoren für die verdoppelte bzw. eingestrahnte Frequenz, l als Länge des Lichtweges im Kristall und A als Strahlungsquerschnitt des eingestrahnten Lichtes.

Ein uniaxialer Kristall, wie z.B. KDP, kann so orientiert werden, daß zwischen der Achse und dem Laserstrahl ein Winkel θ_m besteht, der zu einem Maximum der Leistung bei der verdoppelten Frequenz führt. Dieser Winkel ist vom Kristall und der eingestrahnten Frequenz abhängig /41/.

Für einen negativ doppelbrechenden Kristall ergibt sich für den optimalen Anpassungswinkel θ_m die Bedingung /40/:

$$(3.1.7) \quad \sin^2 \theta_m = \left(\frac{n_2^e}{n_1^o} \right)^2 \frac{(n_2^o)^2 - (n_1^o)^2}{(n_2^o)^2 - (n_2^e)^2}$$

wobei $n_{1,2}^e$ bzw. $n_{1,2}^o$ die außerordentlichen bzw. ordentlichen Brechungsindizes für die eingestrahnte (1) und verdoppelte (2) Frequenz bedeuten.

Die Gl. (3.1.6) liefert ein Maximum, falls die Phasenanpassung im Kristall gelungen ist. Dies bedeutet gleichzeitig, daß die Wellenvektoren im Kristall für die eingestrahnte und verdoppelte Frequenz gleich sind, so daß $\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega) = 0$ ist. Der Winkel zwischen dem eingestrahnten Laserbündel und der optischen Achse des Kristalls ist für diese Bedingung durch die

Gl. (3.1.7) bestimmt.

Die Gl. (3.1.6) wurde für eine ideal-monochromatische Wellenlänge abgeleitet, so daß im Falle der Einstrahlung einer spektral-breiten Linie diese Gleichung entsprechend verändert werden muß. Die Leistung in der verdoppelten Frequenz eines spektral-breiten Lasers besteht aus Beiträgen der verschiedenen Moden dieses Laserbandes, die symmetrisch zu einer mittleren Frequenz ω_m (entsprechend einer bestimmten Einstellung des Anpassungswinkels θ_m im Kristall) gemischt werden. Die größte Leistung in der verdoppelten Frequenz entsteht bei der Frequenz ω_m und nimmt symmetrisch mit dem spektralen Abstand $\Delta\omega$ (von ω_m) ab. Eine theoretische sowie experimentelle Untersuchung der Einflüsse der Laserbandbreite in dem Verdopplungsprozeß gibt Johnson & Swagel /42/. Kuhl & Spitshan, 1972, /43/ untersuchten die Leistungsabhängigkeit in der verdoppelten Frequenz, erzeugt durch Einstrahlung in einen KDP Kristall mit einem Blitzlampen gepumpten Farbstofflaser. Sie bekamen 3 % Umwandlungswirkungsgrad für eine Bandbreite von 8 nm und 18 % für $5 \cdot 10^{-3}$ nm. In dieser Arbeit wurde für die Frequenzverdopplung ein KDP-Kristall ohne Temperaturstabilisation benutzt, auf den der Farbstofflaser mittels einer Linse ($f = 20$ cm) eingestrahlt wurde.

3.1.4 Angewandtes Farbstofflasersystem

Die Fluoreszenzexperimente wurden mit einem kommerziellen blitzlampengepumpten Farbstofflaser (C. Zeiss, Oberkochen) durchgeführt. Der Laser liefert eine Spitzenleistung von ca. 300 kW im Maximum der Ausbeute der Rhodamin 6G-Methanol Farbstofflösung. Das Gerät besteht aus einer 120 cm langen Aluminium-Grundplatte, auf dem ein doppelelliptischer Laserkopf mit zwei Blitzlampen aufgebaut ist. Das Versorgungsnetzgerät liefert eine stabilisierende Spannung im Bereich 10 - 20 kV/250 W, die zur Aufladung des Zündkondensators von 0,5 μ F/25 kV dient. (Abb. 4.1.1)

Der Laserresonator besteht aus einem 100 % reflektierenden Planspiegel, einem Interferenzfilter für die Wellenlängeneinstellung, einer Fabry-Perot-Interferometerplatte für die Feinabstimmung und dem Austrittsspiegel. Diese optischen Komponenten

ten sind für einen bestimmten Wellenlängenbereich dielektrisch beschichtet.

Die Frequenzverdopplungseinheit besteht aus einem kippbaren KDP Kristall, Fokussierlinse ($f = 20 \text{ cm}$) und einem UG 5/3 Filter zur Sperrung des sichtbaren Lichtes.

Die Ausgangsleistungen für verschiedene Farbstoffe in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Sichtbaren und bei Frequenzverdopplung im UV Bereich zeigt Abb. 3.1.5 zusammen mit den Resonanzlinien der wichtigsten Metalle.

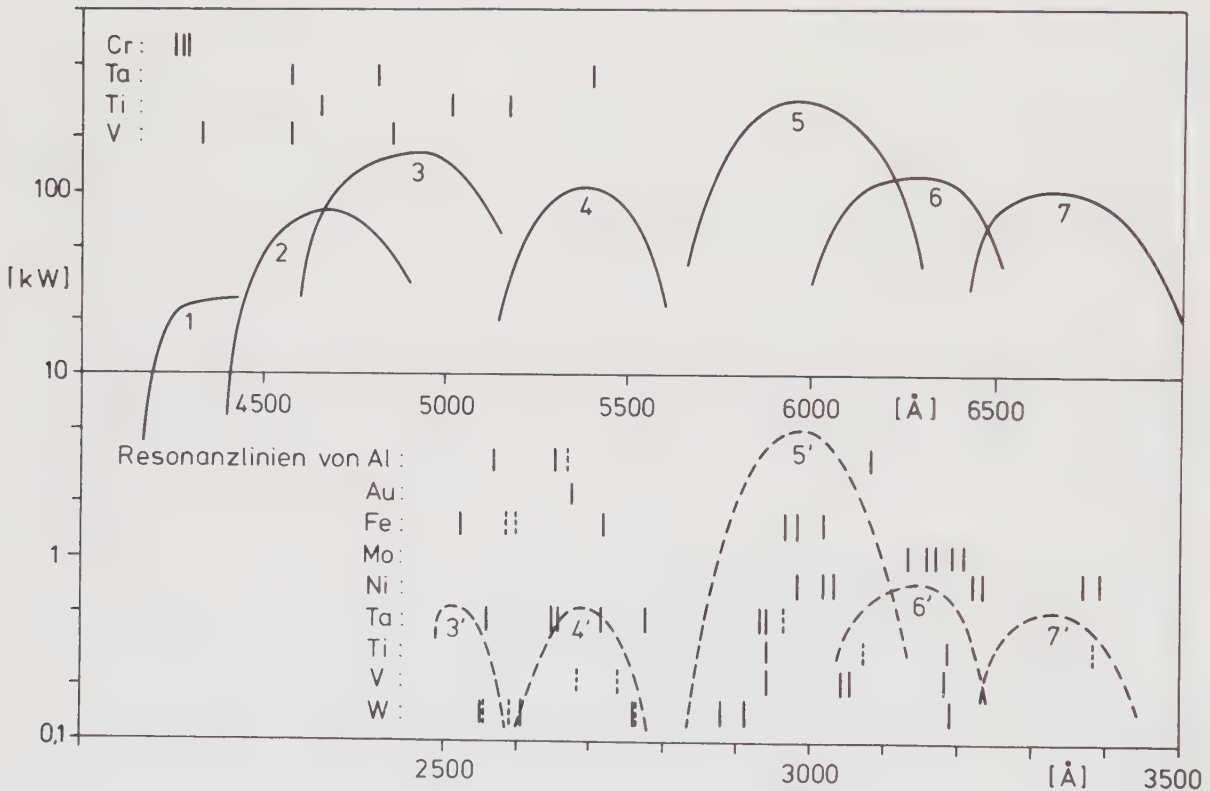


Abb. 3.1.5

Ausgangsleistungen des Farbstofflasers für verschiedene Farbstoffe; Unten: bei Frequenzverdopplung 1) Coumarin 120, 2) 7-Diethylamin-4-Methylcoumarin, 3) Coumarin 102, 4) Coumarin 6, 5) Rhodamin 6G in Methanol, 6) Rh. 6G in Wasser, 7) Kresylviolett + Rh 6G.

Gezeigt sind auch die stärksten Resonanzlinien der wichtigsten Wandmaterialien. Gestrichelte Linien bedeuten das Element im ersten Ionisationszustand.

Um den gesamten Wellenlängenbereich der Abb. 3.1.5 mit dem Farbstofflaser überstreichen zu können, sind jeweils der Wellenlänge angepaßte optische Elemente notwendig (ca. 10 Interferenzfilter, 4 KDK Kristalle, 4 Fabry-Perot-Interferenzfilter und 3 Auskopplungsspiegel).

Die Resonanzlinien der in dieser Arbeit untersuchten Metalle liegen im Ausbeutebereich des Rhodamin-Farbstoffes (Rh 6G, Rh B) bei Frequenzverdopplung. Die Farbstoffkonzentration lag zwischen ca. 10^{-4} bis 10^{-5} (50 bis 25 mg Rhodamin/Liter Methanol); dies schien ein guter Kompromiß zwischen Laserausbeute und Farbstoffzersetzung zu sein.

Den zeitlichen Verlauf der Laserpulse und der Blitzlampenspannung zeigt Abb. 3.1.6. Der Laser wurde bei dieser Gelegenheit auf die Wellenlänge der Eisenresonanzlinie von $3020 \text{ \AA}$ (bzw. $6040 \text{ \AA}$) eingestellt. Die Dauer des $3020 \text{ \AA}$ Pulses ist etwas kürzer als die des entsprechenden sichtbaren (von $6040 \text{ \AA}$), da die verdoppelte Leistung proportional zum Quadrat der eingestrahnten ist.

Die Austrittsspiegel haben nicht nur einen großen Einfluß auf die Ausgangsleistung des Farbstofflasers (Abb. 3.1.7), sondern auch auf die Spektraleigenschaften, wie es Abb. 3.1.8 zeigt. Die Aufnahmen dieser letzten Abbildung wurden mit einem Fabry-Perot-Interferometer (Dispersionsgebiet von $0,83 \text{ cm}^{-1} = 0,3 \text{ \AA}$ bei $6.000 \text{ \AA}$) aufgenommen.

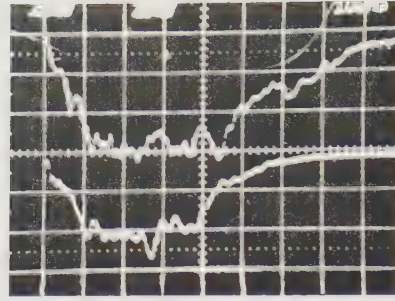
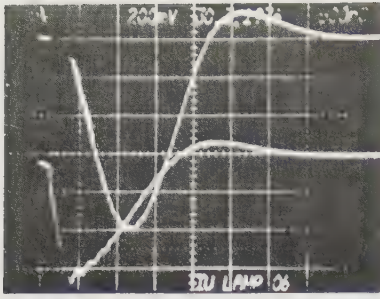


Abb. 3.1.6

oben: Stromsignal an der
Laserblitzlampe:
2 kA/Skt-500 ns/Skt

unten: Spannungsverlauf
5 kV/Skt

oben: Laserpuls $\lambda_L = 6040 \text{ \AA}$,
20 mV/Skt, 100 ns/Skt

unten: verdoppelter Laserpuls
 $\lambda_L = 3020 \text{ \AA}$, 20 mV/Skt

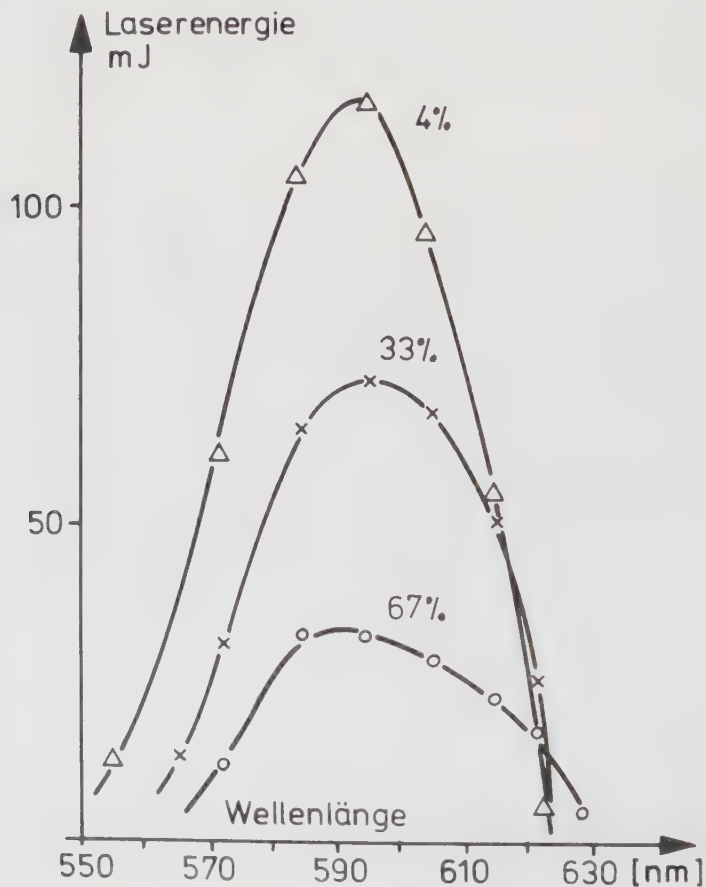


Abb. 3.1.7

Einfluß des Reflexionsvermögens (in %) der Rückkopplungsspiegel auf die Laserausbeute.
Blitzlampenversorgungsspannung: 20 kV
Laser-Farbstoff Rh 6G; 10^{-4} M/l

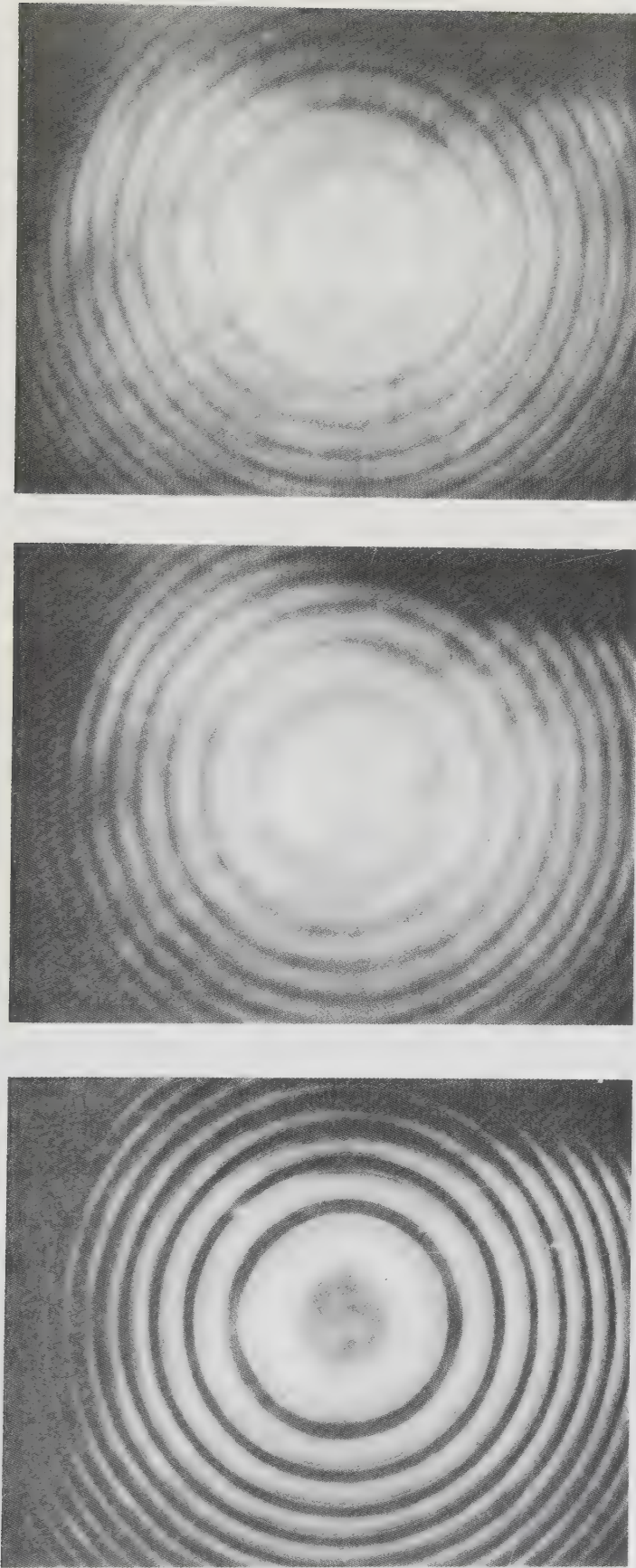


Abb. 3.1.8

a) 4 %, b) 33 %, c) 67 % Reflexionsvermögen
 Laserwellenlänge: 6000 Å, Versorgungsspannung: 20 kV
 Fabry-Perot Dispersionsgebiet: $0,3 \text{ Å} = 0,834 \text{ cm}^{-1}$

3.2 Erzeugung definierter Metaldampfdichten

3.2.1 Atomstrahlofen

Um eine Eichung der Resonanzfluoreszenz durchführen zu können (d.h. die Abhängigkeit der gestreuten Intensität von der Anzahl der streuenden Atome festzustellen), erwies es sich als notwendig, in einem Falle die Dichte der absorbierenden Atome möglichst genau mit einem unabhängigen Verfahren zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde ein Verdampfungs-ofen gebaut, der im wesentlichen einen definierten Atomstrahl erzeugen soll. Dieser Ofen soll auch im Betrieb bei Hochvakuum bis ca. 2.000 °K heizbar sein, ohne daß die zu untersuchenden Substanzen mit ihm chemisch reagieren. Von den in Frage kommenden Materialien, die zum Bau des Ofens verwendet werden konnten, erwies sich, nach einigen Experimenten, gesintertes Bornitrid (BN) als das stabilste und für den langzeitigen Betrieb geeigneteste. Bornitrid ist praktisch unbenetzbar durch die Metallschmelze, zugleich besitzt es eine relativ gute Wärmeleitfähigkeit ($0,29 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1}$) verglichen mit Graphit ($0,05 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1}$) und ist auch sehr gut bearbeitbar /44/. Abb. 3.2.1 zeigt den Ofen mit der Heizungswicklung aus Tantaldraht und Ofendeckel.

Die Intensität der Atomstrahlen läßt sich nicht durch Erhöhung des Dampfdruckes im Ofen beliebig steigern. Die freie Weglänge des Gases im Ofen soll größer oder mindestens gleich dem Durchmesser der Ofenöffnung sein. Wird bei Erhöhung des Dampfdruckes die freie Weglänge kleiner als der Öffnungsdurchmesser, so bildet sich vor der Ofenöffnung eine Dampf Wolke aus, die zu unerwünschten Strahleigenschaften führt.

Die Temperatur des Ofens kann pyrometrisch und thermoelektrisch gemessen werden. Es zeigte sich aber, daß durch Wärmeableitung seiner Anschlußdrähte das Thermoelement eine niedrigere Temperatur als das Pyrometer lieferte (die Differenz ist temperaturabhängig und beträgt etwa 50 °C).

Aus den aus der Literatur /45/ entnommenen Werten für die Dampfdrucke der verschiedenen Substanzen konnte man mittels der oben geschilderten Kriterien die benötigte Ofenöffnung abschätzen. Der Öffnungsdurchmesser soll kleiner sein als die kleinste mittlere freie Weglänge bei der höchsten Verdampfungs-temperatur

der zu verdampfenden Substanz (die Öffnung begrenzt die maximale Betriebstemperatur des Ofens). Für Aluminium, bei einem Öffnungsdurchmesser von 3 mm, beträgt die maximale Temperatur ca. 1.700°K und für Eisen 1.940°K , so daß für jede niedrigere Temperatur als diese die mittlere freie Weglänge größer als die Ofenöffnung sein wird. Um den Einfluß der von der Heizungswicklung abgestrahlten Wärme auf das Schichtdickenmeßgerät (siehe unter Abschnitt 3.2.2) klein zu halten, wurde der Ofen (Abb. 3.2.1) in eine wassergekühlte Kupferhülle eingebaut, die gleichzeitig auch für die Zentrierung des Ofens benutzt wurde. Bevor der Bornitrid-Ofen mit einer Substanz gefüllt wurde, wurde er, einige Stunden, auf die Verdampfungstemperatur der zu verdampfenden Substanz erhitzt, um leicht verdampfende Verunreinigungen (Feuchtigkeit u.a.) vor dem Gebrauch zu entfernen.

Abb. 3.2.1. zeigt diese Anordnung.

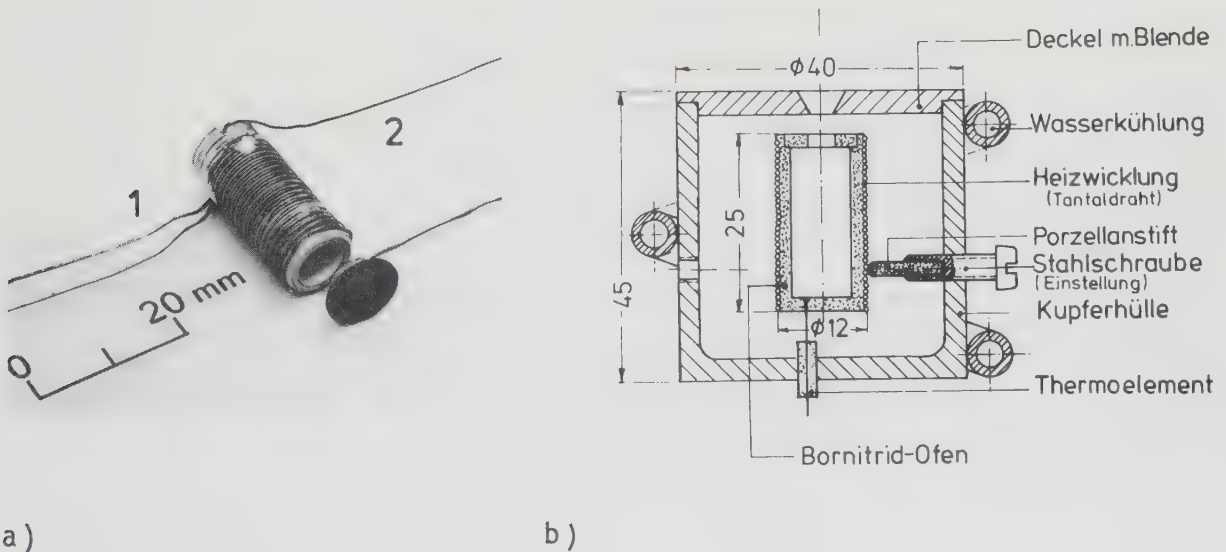


Abb. 3.2.1

Atomstrahlofen

a) Bornitrid-Ofen: 1- Thermoelement
2- Heizwicklung

b) Anordnung des Ofens in der Kupferhülle

3.2.2 Dichtebestimmung durch Bedampfung eines Schwingquarzes

Es läßt sich zwar die Teilchendichte und ihre Verteilung in einem Atomstrahl aus der Temperatur des VerdampfungsOfens, dem Dampfdruck der zu untersuchenden Substanz und den apparativen geometrischen Abmessungen errechnen. Der Absolutwert der Dichte wird aber wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur meist nur ungenau ermittelt. Dagegen führt die Bestimmung der Dampfdichte mittels Berechnung der thermischen Geschwindigkeit der Atome im Strahl aus der Temperatur T und der Messung des Teilchenflusses mit einem Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät zu geringeren Fehlern und gleichzeitig zu einer Überwachung der Teilchenflußänderung während der Verdampfung.

Der wassergekühlte Schwingquarzbehälter hängt über dem Ofen in der Hochvakuumordnung (Abb. 4.1.1). Während der Verdampfung ändert er seine Eigenfrequenz proportional zu der auf dem Quarzscheibchen aufgedampften Massenzunahme. Bei diesem Verfahren mißt man die Änderung der Eigenfrequenz dieses Quarzscheibchens z.B. direkt mit einem Frequenzmeßgerät oder durch Mischung der Quarzfrequenz mit einer Referenzfrequenz. In diesem Falle wird das so gewonnene niederfrequente Signal in eine Spannung umgewandelt, die der Frequenzänderung proportional ist. Diese Spannung wird auf einem Schreiber registriert, so daß man die Frequenzänderungsrate mit großer Genauigkeit bestimmen kann /46/.

Die Frequenzänderung des Schwingquarzes Δf wird, nach /47/, durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$(3.2.1) \quad \Delta f = - \frac{\Delta m}{\rho_q F \cdot d} \cdot f \quad \text{wo } f \text{ die Eigenfrequenz,}$$

Masse der bedeckenden Fremdschicht, ρ_q die Dichte und F die schwingende Fläche des Quarzes bedeuten.

In Referenz /7/ wurde gezeigt, daß die Frequenzänderung durch

$$(3.2.2) \quad \Delta f = - k \frac{\Delta m}{F'}$$

beschrieben werden kann, wobei F' die Öffnung der wassergekühlten Quarzblende, $k = 0,474 \cdot 10^8 \text{ Hz} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ eine Apparatkonstante für alle Substanzen bei einem bestimmten Quarz-

schnitt (A-T Schnitt) ist.

Aus der Gl. (3.2.2) erhält man die Frequenzänderungsrate nach:

$$(3.2.3) \quad \frac{\Delta f}{\Delta t} = -\frac{k}{F} \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad \text{für} \quad \Delta m = \rho F' \Delta x$$

Hierbei ist ρ die Festkörperdichte der zu verdampfenden Substanz und Δx die Schichtdickenänderung. Aus dieser Gleichung erhält man:

$$(3.2.4) \quad \frac{\Delta f}{\Delta t} = \frac{kM}{N_0} \bar{v}_{st} \cdot n_D$$

wobei n_D die Teilchendichte vor dem Schwingquarz (Detektor), $\bar{v}_{st}$ die mittlere thermische Geschwindigkeit der Strahl-atome, M das Atomgewicht der Substanz und N_0 die Avogadro'sche Zahl bezeichnen. Die mittlere thermische Geschwindigkeit eines Atomstrahles erhält man aus der gaskinetischen Theorie unter der Betrachtung, daß im Falle eines Atomstrahles die Geschwindigkeitsverteilung der Atome von denen im Ofen verschieden ist. Die Verteilung im Atomstrahl erhält man aus dem Ausdruck: /48/

$$f(v, \theta) dv = 2 \cdot \left(\frac{m}{2kT} \right)^2 v^3 e^{-mv^2/2kT} \cdot \cos \theta dv$$

wobei θ der Winkel zwischen der Z-Richtung (Strahlrichtung) und dem Beobachtungsraumwinkel ist.

Die mittlere Geschwindigkeit der Atome im Strahl läßt sich daraus errechnen und ergibt sich zu

$$(3.2.5) \quad \bar{v}_{st} = \frac{3}{4} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2}, \text{ wo } \bar{v}_{st} = 1,18 \bar{v}_0 \text{ und } \bar{v}_0 = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

die mittlere thermische Geschwindigkeit der Atome im Ofen ist.

Aus den Gl'n. (3.2.4) und (3.2.5) erhält man die Teilchendichte, die vom Schwingquarz aufgefangen wird:

$$(3.2.6) \quad n_D = 7,45 \cdot 10^{11} \frac{\Delta f / \Delta t [\text{Hz} \cdot \text{s}^{-1}]}{(T [\text{K}])^{1/2}} [\text{cm}^{-3}]$$

wo T die Temperatur des Ofens in Kelvin und M das Atomgewicht bedeuten.

Die Verbindung zwischen der Atomdichte im Ofen n_0 und der Dichte n_D ergibt (unter Annahme der Erhaltung des Flusses)

$$(3.2.7) \quad n_D = \frac{A \bar{v}_0 \cos \theta}{4 \pi h^2 \cdot \bar{v}_{st}}$$

wobei A die Ofenöffnungsfläche, h der Abstand zwischen Schwingquarz und Ofenöffnung und θ der Winkel zwischen Z-Richtung und Quarzfläche ($\theta \approx 0$) ist. Berücksichtigt man, daß der Dampfdruck einer Substanz bei einer Ofentemperatur T die Atomdichte im Ofen bestimmt, dann gilt:

$$(3.2.8) \quad n_0 = 9,66 \cdot 10^{18} \frac{p(T)}{T [^\circ K]} [\text{cm}^{-3}]$$

wo $p(T)$ den Dampfdruck des verdampfenden Elementes in Torr bezeichnet.

Aus dieser Gleichung folgt der Ausdruck für die erwartete Dichte am Schwingquarz als Funktion der Temperatur und des Dampfdruckes:

$$(3.2.9) \quad n_D = 6,53 \cdot 10^{17} \frac{A [\text{cm}^2] p(T)}{h^2 [\text{cm}] T [^\circ K]} [\text{cm}^{-3}]$$

Die Frequenzverstimmung des Quarzes $\frac{\Delta f}{\Delta t}$, die durch die Verdampfung einer Substanz erzeugt wird, erhält man mittels der Gl.

(3.2.6) und (3.2.9), und es ergibt sich:

$$(3.2.10) \quad \frac{\Delta f}{\Delta t} = 8,77 \cdot 10^5 \frac{A}{h^2} \cdot p(T) \cdot \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} [\text{Hz} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Aus dieser letzten Gleichung können wir bei bekannter Dampfdruckkurve die erwartete Frequenzänderung für eine bestimmte Ofentemperatur berechnen.

Zahlenbeispiel für die Eisenverdampfung mit dem Atomstrahl-ofen:

Ofentemperatur: $1450^{\circ} \text{C} \approx 1723^{\circ} \text{K}$

Eisen-Dampfdruck bei dieser Temperatur (nach /45/): $6.5 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$

Ofenöffnung: $\varnothing = 3 \text{ mm} : A = 7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$

Schwingquarzentfernung vom Ofen: $h = 10 \text{ cm}$

Daraus folgt:

$$\frac{\Delta f}{\Delta t} = 0,72 \text{ Hz} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{für} \quad n_D = 1,72 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$$

Die Atomdichte am Meßort der Fluoreszenzstreuung n_M erhält man aus:

$$(3.2.11) \quad n_M = \left(\frac{h}{H}\right)^2 \cdot n_D \quad \text{wobei } H \text{ die Entfernung des Meßortes von der Ofenöffnung bedeutet.}$$

Aus diesen Gleichungen können wir für eine bestimmte Substanz auch bei unbekanntem Dampfdruck die Dichte der Atome am Meßort bestimmen.

Die Ermittlung der Atomdichte nach der Gl. (3.2.6) muß nicht unbedingt mit der Gl. (3.2.9) übereinstimmen. Die erste Gleichung enthält die Apparatekonstante und die zweite den temperaturabhängigen Dampfdruck der Substanz, zwei Größen, die in erster Linie auch Ungewissheiten in ihrer Bestimmung enthalten können. Zusätzlich kommen noch Fehlerquellen aus den Messungen der Temperatur, der Fläche der Ofenöffnung und des Abstandes zum Schwingquarz hinzu.

Der Einfluß von Ofenöffnung und Entfernung zum Schwingquarz macht sich auch dadurch bemerkbar, daß infolge der Wärmeabstrahlung des Ofens eine temperaturbedingte Frequenzverstimmung des Quarzes auftritt /46/. Dieser Einfluß kann bei einem leeren Ofen, der auf Betriebstemperatur gebracht wird, abgeschätzt werden, indem man die temperaturbedingte Frequenzänderung, die eine Massenbelegung des Quarzes vortäuscht, als Funktion der Zeit bestimmt. In der Praxis kann die Wärmebestrahlung des Ofens vernachlässigt werden, falls man nach ca. 5 Minuten Bedampfungszeit die Dichtemessungen auswertet. Dabei soll zugleich die Stabilität der Ofentemperatur überwacht werden (10 % Änderung der Ofentemperatur bedeutet eine Änderung um eine Größenordnung in der Atomdichte des Eisens).

3.3 Kathodenzerstäubungsanordnung

In Abb. 4.1.1 ist der experimentelle Aufbau zur Erzeugung definierter Metalldichten skizziert. In dem gleichen Glasgefäß (10 cm Durchmesser, 40 cm Höhe) konnte auch eine Glimmentladung brennen. Um jede optische Änderung zu vermeiden, wurden der wassergekühlte Atomstrahl-ofen und der Schwingquarzhalter entfernt. An deren Stelle im Glasgefäß wurden das Gaseinlaßsystem und die Kathode eingesetzt (Abb. 3.3.1).

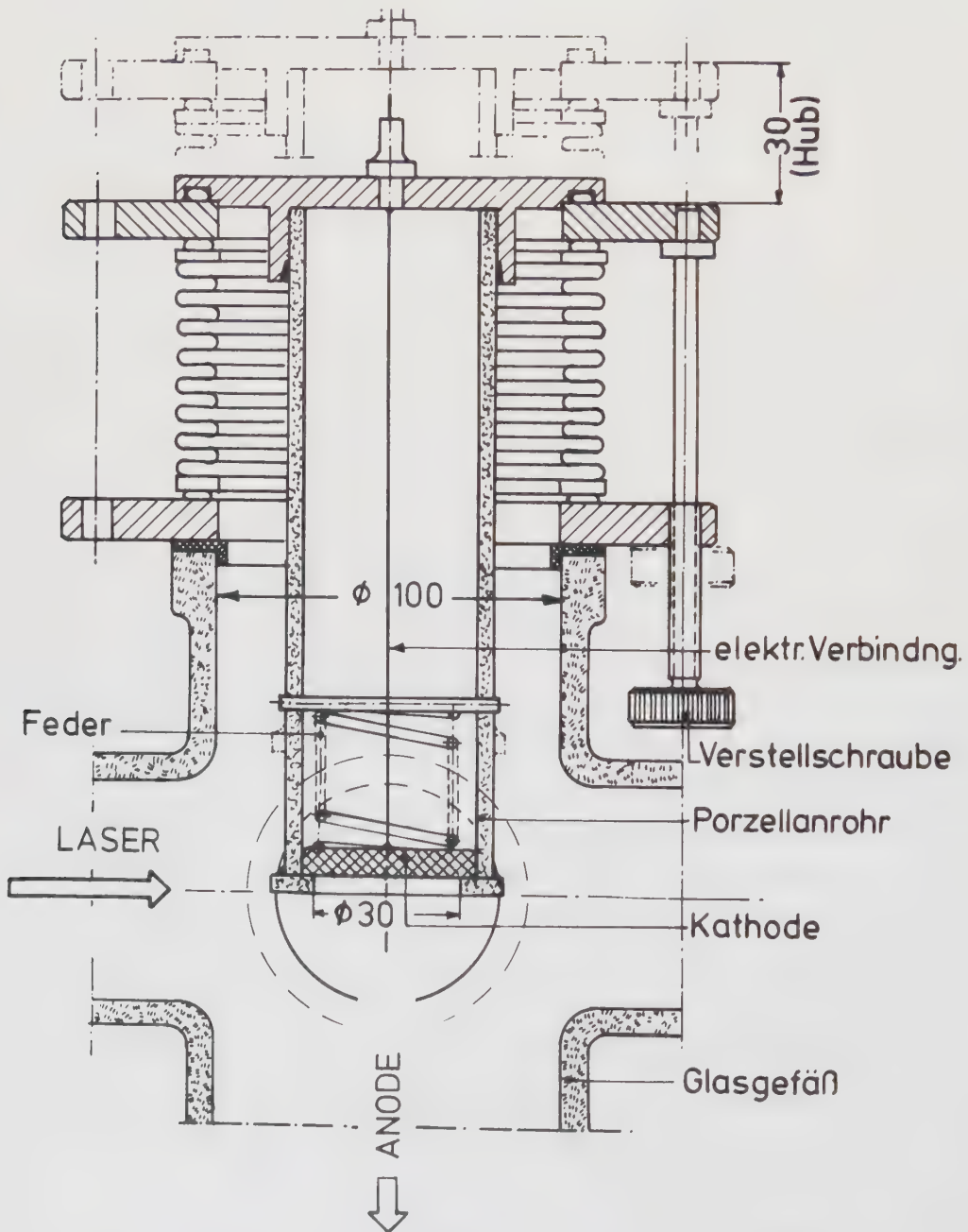


Abb. 3.3.1 Anordnung für die Kathodenzerstäubung (Maße in mm)

Die Kathode wurde mit einem verstellbaren Porzellanhalter eingebaut, so daß die Entfernung zwischen dem Meßort und der Kathode ohne Schwierigkeiten mit hoher Genauigkeit ($\pm 0,5$ mm) verstellt werden konnte (Abb. 3.3.1). Nach einigen Entladungsstunden konnte man an den Eisenkathoden eine gute reproduzierbare Zerstäubungsausbeute feststellen. Bei Aluminiumkathoden war dazu mindestens eine doppelt so lange Zeit wie beim Eisen erforderlich. Die Entladung wurde von einem Netzgerät mit stabilisierter Spannung versorgt. Dies führte zu einer wesentlich verbesserten (verglichen mit einer unstabilisierten Spannungsquelle) Reproduzierbarkeit der Fluoreszenzsignale. Als Entladungsgas wurde hauptsächlich Argon verwendet.

3.4 Streu- und Nachweissystem

Das Streuvolumen soll auf der Z-Achse (Ofen bzw. Kathodenachse) liegen, und zwar so, daß die Abbildung des Monochromatorspaltes sich mit der Abbildung des Laserfokus auf dieser Achse trifft. Die angewandte Optik oder die Fenster des Gefäßes begrenzen die Größe dieses Streuvolumens. Je größer es ist, desto mehr Atome beteiligen sich am Streuprozess und entsprechend größer sind die Streusignale, die Raumauflösung wird dagegen entsprechend schlechter.

Der Laser kann im Prinzip direkt mit einer einzigen Linse fokussiert werden. Der Nachteil dieser einfachen Methode liegt u.a. darin, daß die Winkelablenkung des Lichtbündels verbunden ist. (Die Wellenlänge des Farbstofflasers wird durch Kippung des Interferenzfilters und dazu entsprechend auch des Frequenzverdopplungskristalls eingestellt. Diese Kippung ändert bei jeder neuen Wellenlänge den Austrittswinkel des Laserlichtbündels bezogen zur Laserachse.) Diese Winkeländerung kann durch eine (zum Laserstrahl) senkrechte Verstellung einer Linse kompensiert werden, so daß der Laserstrahl bei jeder Wellenlänge auf einen Zwischenspalt trifft. Dieser Spalt wird dann in den Meßort mittels einer achromatischen Linse abgebildet. Durch diese Zwischenabbildung gelang es, immer das gleiche Streuvolumen zu erzeugen. Die Kompensation des Winkels muß nicht un-

bedingt mit einer Linse geschehen, es kann auch ein Prisma benutzt werden, wichtig ist nur die Durchlässigkeit im UV Bereich (dafür z.B. Quarzoptik).

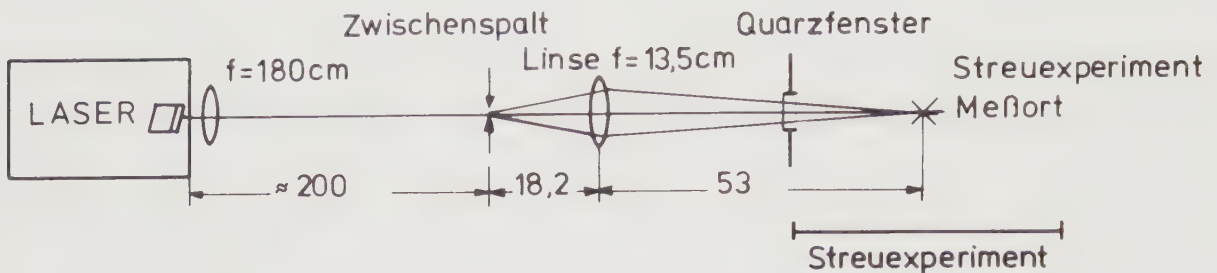
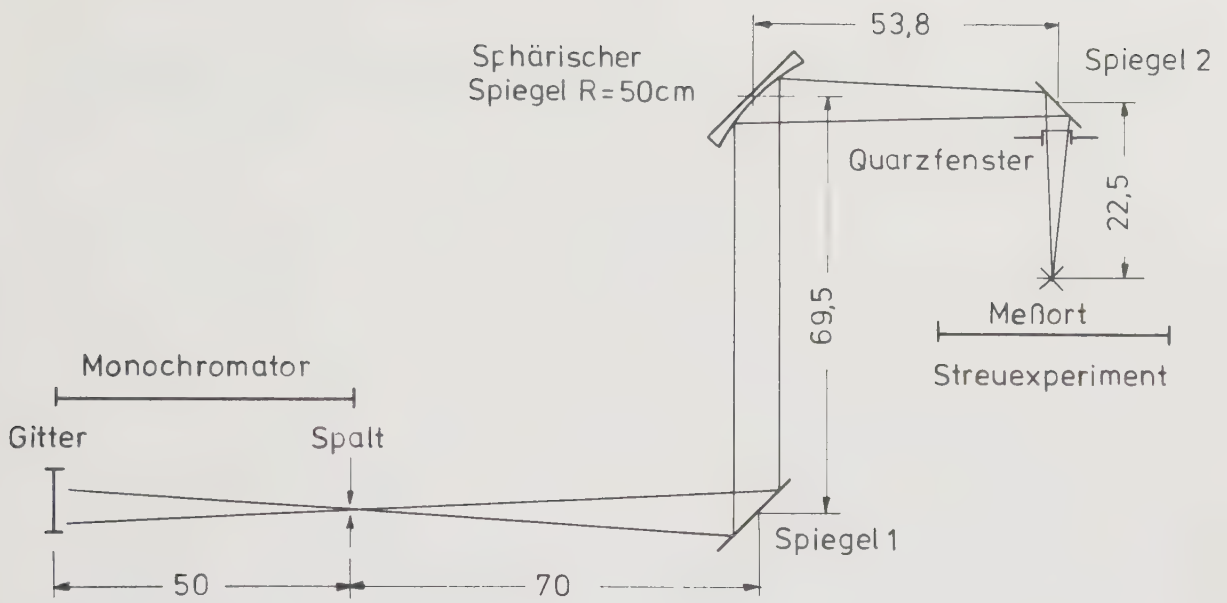


Abb. 3.4.1 Skizze der Eintritts-Optik mit Zwischenabbildung eines Spaltes im Meßort des Streuexperimentes (Dimensionen in cm)

Das Nachweissystem besteht aus einem 0,5 m Monochromator mit einem $5 \times 5 \text{ cm}^2$, 1200 Linien/mm Gitter, einem 1P28 (S-5-Kathode) Photovervielfacher und einer Spiegeloptik, Abb. 3.4.2. Die Abbildung des Streusignals auf dem Monochromator wurde mittels zweier Planspiegel und eines sphärischen Spiegels durchgeführt. Um das Streuvolumen vergrößern zu können, mußte der Monochromatorspalt waagrecht auf dem Meßort abgebildet werden. (Die größte Divergenz des Laserlichtes ist in dieser Richtung.) Dazu wurden ein Plan- und ein sphärischer Spiegel benutzt, die übereinander aufgebaut waren. Der andere Planspiegel erlaubte die Abbildung (des jetzt waagrecht liegenden Spaltes) in den Meßort. (Diese Abbildung konnte in üblicher Weise genau justiert werden.) Das so gebildete Streuvolumen betrug in den meisten Experimenten ca. $0,3 \times 0,6 \times 1,2 \text{ cm}^3$ (Abbildung des Monochromatorspaltes $\cong 1 : 0,6$ Abbildung des Zwischenspaltes $\cong 3 : 1$).



Strahlengang des Nachweissystems

Abb. 3.4.2 Strahlengang und Spiegeloptik des Nachweissystems
(Dimensionen in cm)

4. ERGEBNISSE

4.1 Fluoreszenzspektroskopische Dichtebestimmung von Metallen

4.1.1 Einführung

Die Dichte eines Metалldampfes läßt sich aus dem Dampfdruck und der Verdampfungstemperatur bestimmen. Durch Anwendung der in Abschnitt 3 beschriebenen Anordnung können wir das Fluoreszenzsignal bei einer bestimmten Lasereinstrahlung und Dichte des Atomstrahles messen. Die Dichte des Atomstrahles erhält man, wie schon erörtert (Abschnitt 3), aus der thermischen Geschwindigkeit und der Frequenzverstimmung eines Meßquarzes (oder aus der Kenntnis des Dampfdruckes des Metalls).

Das Fluoreszenzsignal ist der Atomdichte direkt proportional, falls keine Eigenabsorption des Resonanzlichtes auftritt (optisch dünne Schicht). Die optische Dicke im Streuexperiment ist als dünn zu betrachten (Unsöld /22/), wenn folgende Ungleichung gilt: $k_0 \ell < 1$, wobei k_0 den Absorptionskoeffizienten und ℓ die wirksame optische Schichtdicke bezeichnen. Nach /22/ erhält man für den Absorptionskoeffizienten k_0 in der Linienmitte:

$$k_0 = \sigma_0 n = \frac{2\pi^{3/2} e^2}{mc} \frac{f n}{\Delta\omega_D} \approx 5 \cdot 10^{-13} \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda_D} \cdot f n$$

wobei f die Oszillatorenstärke, λ die dem Übergang entsprechende Wellenlänge, $\Delta\lambda_D$ die Dopplerbreite, σ_0 den effektiven Absorptionsquerschnitt und n die Teilchendichte bedeuten.

Für Dichten $n \leq 1/\sigma_0 \ell$ ergibt sich ein lineares Verhältnis zwischen der gemessenen Atomdichte und dem Fluoreszenzsignal.

Die Absolutmessung der atomaren Dichte kann auch durch Messung der Absolutintensität des Streulichtes ermittelt werden. Diese Messung beruht auf dem Vergleich zwischen den Intensitäten eines Kohlebogens und der durch den Laser erzeugten Fluoreszenzstrahlung. Diese Methode ist jedoch wegen der zu bestimmenden geometrischen Faktoren oft mit großen Fehlerquellen verbunden, so daß sie in dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde.

4.1.2 Fluoreszenzmessungen an Aluminiumatomen

Die fluoreszenzspektroskopischen Messungen zur Atomdichtebestimmung wurden mittels eines Farbstofflasers, Atomstrahl-ofens und Schichtdickenmeßgerätes zur Dichtekontrolle (Abb. 4.1.1) zuerst mit Aluminium durchgeführt.

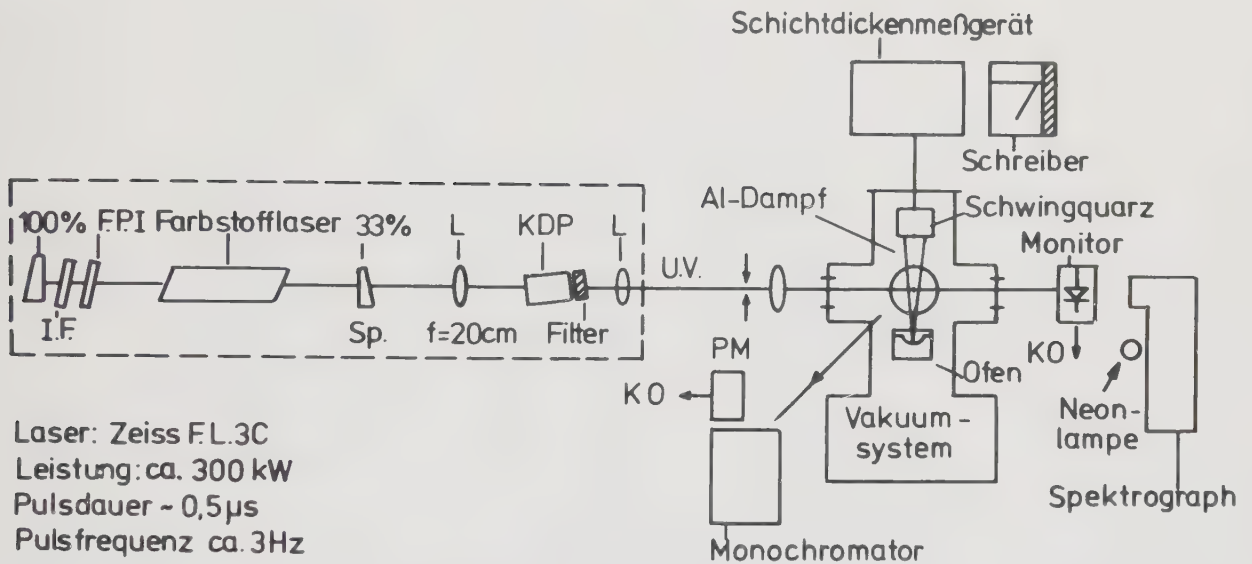


Abb. 4.1.1 Experimenteller Aufbau für die fluoreszenzspektroskopische Dichtebestimmung der Atome

Aluminium wurde aus zwei Gründen ausgewählt: Erstens ist es sehr leicht verdampfbar und zweitens liegen die Aluminium-Resonanzlinien im Spektralbereich des Farbstofflasers. Zusätzlich besitzt Aluminium ein relativ einfaches Niveauschema, in dem nur ein einziger metastabiler Zustand von 112 cm^{-1} (0,014 eV) in der Nähe des Grundzustandes vorhanden ist. (Abb. 4.1.2) Das erste Experiment dieser Arbeit bestand in der Bestimmung der Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der eingestrahlten Laserintensität bei konstanter Aluminium-Atomdichte. Die Laserintensität wurde durch Graufilter eingestellt. Eine Spannungsänderung der Blitzlampenversorgung erwies sich

als ungeeignet, da sie gleichzeitig auch die Laserspektraleigenschaften beeinflusst. Für diese Messung wurde der Farbstofflaser auf die 3082,16 Å Linie des $^2P_{1/2} - ^2D_{3/2}$ Überganges abgestimmt (der vom Grundzustand ausgeht).

Der Kontrolle wegen wurde auch das Fluoreszenzlicht des $^2D_{3/2} - ^2P_{3/2}$ Überganges der 3092,84 Å Linie beobachtet.

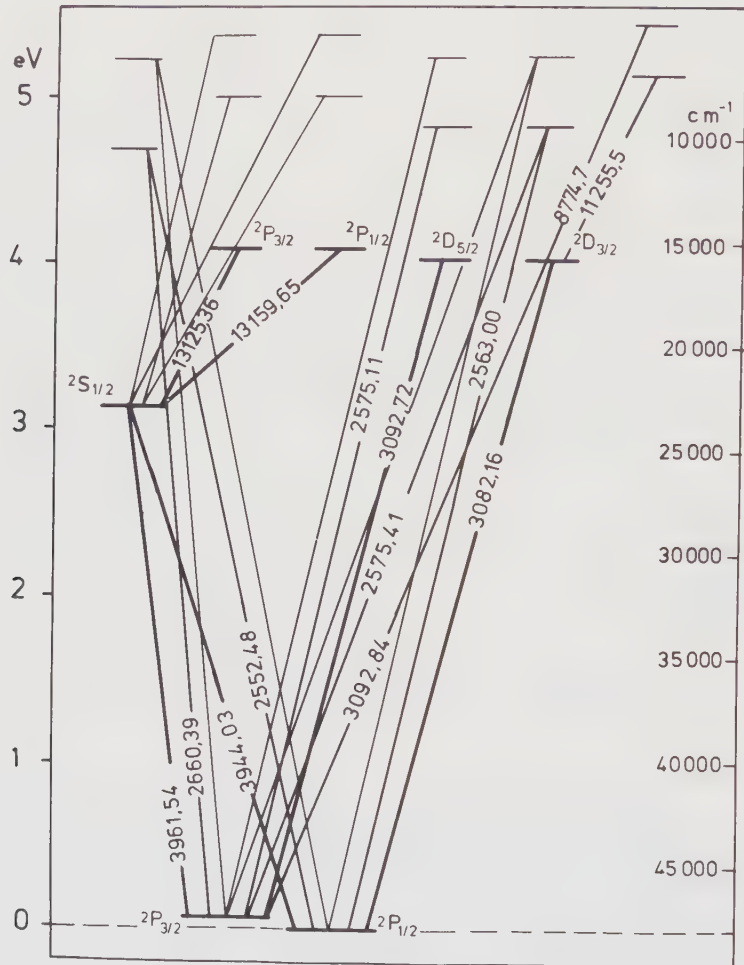


Abb. 4.1.2 Termschema des Aluminiums (Groterian /49/)

Ohne Änderung der angewandten Nachweisoptik fand danach in der gleichen Anordnung eine Messung an zerstäubten Aluminium-Atomen statt. Die Zerstäubung einer Aluminium-Kathode in einer Argon Glimmentladung lieferte bei einem Druck von ca. 5 Torr und einem bestimmten Strom ein mit dem ersten Experiment vergleichbares Fluoreszenzsignal, so daß bei der gleichen Lasereinstellung die Meßergebnisse an den kathodenzerstäubten Aluminium-

Atomen einen ähnlichen Sättigungsverlauf wie im vorigen Experiment zeigten. Den Sättigungsverlauf beider Experimente zeigen Abb. 4.1.3 und 4.1.4.

Da in beiden Versuchen der optische Aufbau gleich war und die gemessenen Streusignale ähnlich sind, kann man aus dem Amplitudenverhältnis der Signale direkt das Verhältnis der Dichten der Aluminium-Atome ermitteln.

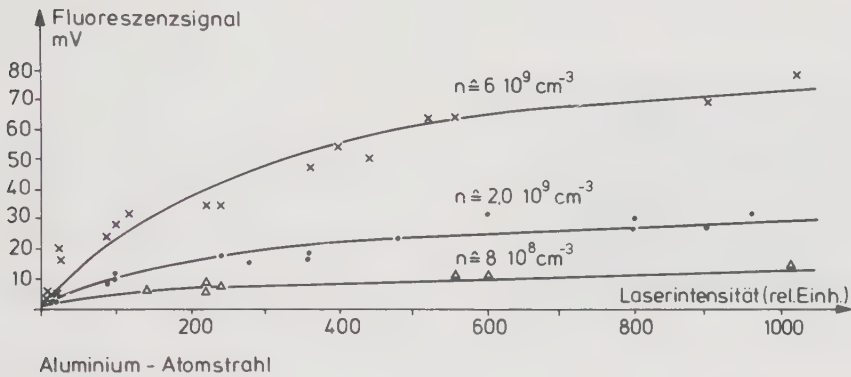


Abb. 4.1.3 Sättigungsverlauf der Fluoreszenzintensität des Aluminium-Grundzustandes im Atomstrahlexperiment bei bekannter Dichte

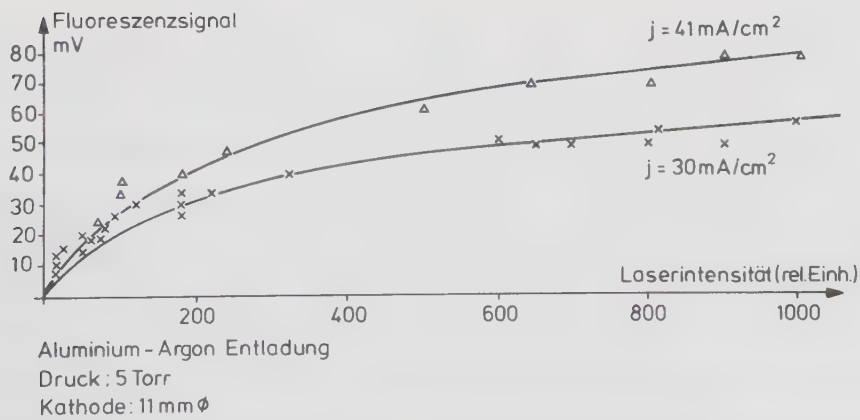


Abb. 4.1.4 Sättigungsverlauf der Fluoreszenzintensität des Aluminium-Grundzustandes in einer Aluminium-Argon Glimmentladung

4.1.3 Auswertung und Interpretation der gemessenen Fluoreszenzsignale

Der zeitliche Verlauf des Fluoreszenzimpulses ist dem gemessenen Spannungspuls direkt proportional, so daß die Auswertung dieses Spannungssignals einen Beitrag liefert, der der Fluoreszenzintensität und dadurch der Besetzungsdichte des emittierenden Niveaus entspricht. Die Erlangung der Besetzungsdichte kann von der Auswertungsweise des Spannungssignals abhängig sein. Diese Auswertungsweise wurde deshalb auf zweierlei Weise durchgeführt: Entweder ist der Betrag der Fluoreszenzintensität dem Integral des Spannungsverlaufes oder dem maximalen Wert des Spannungspulses proportional.

Im ersten Fall erhält man für die Gesamtfluoreszenzintensität I_F :

$$(4.1.1) \quad I_F = C \cdot \int_0^T U(t) dt$$

wobei C eine Proportionalitätskonstante ist und $U(t)$ den zeitlichen Spannungsverlauf bedeutet;

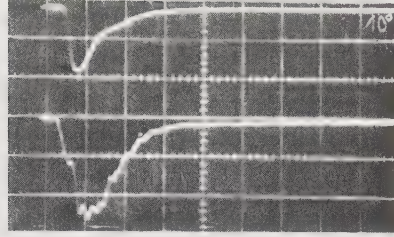
im zweiten Fall ergibt sich einfach:

$$(4.1.2) \quad U_{MAX} = K I_F \quad \text{wobei } U_{MAX} \text{ das Maximum der Spannung des Streusignals kennzeichnet.}$$

Beide Auswertungsmöglichkeiten führen zum gleichen Ergebnis, wenn Signale mit dem gleichen zeitlichen Verlauf, nur relativ zueinander, berücksichtigt werden. Im Falle eines Vergleiches zweier untereinander verschiedener zeitlicher Vorgänge muß das Verfahren der Gl.(4.1.1) benutzt werden. Bei Streuexperimenten mit gleichen Atomen können die Signale nach der Gl. (4.1.2) ausgewertet werden (unter den vorausgesetzten Bedingungen). In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die zeitlichen Verläufe der Streusignale ähnlich und unabhängig davon waren, ob das Streusignal vom Atomstrahl-Experiment oder vom Zerstäubungsexperiment kommt, wie die Abb. 4.1.5 a) und b) verdeutlichen. Es sei darauf hingewiesen, daß diese Ähnlichkeit herrscht, obwohl die Laserpulse verschieden sind. Aufgrund dieses Befundes

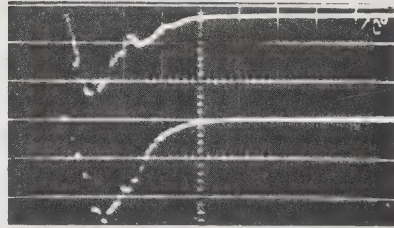
wurde die Auswertung der gemessenen Streusignale nach Gl. (4.1.2) durchgeführt.

oben: Fluoreszenzsignal
50 mV/Skt



unten: Laserpuls (Monitor)
100 mV/Skt

oben: Fluoreszenzsignal
50 mV/Skt



unten: Laserpuls (Monitor)
100 mV/Skt

Zeit: 200 ns/Skt

Abb. 4.1.5

Typische Meßsignale der Fluoreszenzstreuung an Eisenatomen

a) Streuung am Atomstrahlexperiment

b) Streusignale am Kathodenzerstäubungsexperiment

In beiden Fällen: Laserwellenlänge 3020 Å,
Fluoreszenzwellenlänge 3820 Å

Interpretation der Fluoreszenzsignale

Die Interpretation der in dieser Art ausgewerteten Streusignale erforderte eine genaue Kenntnis des Atomspektrums und des spektralen Verlaufs des Lasers, ohne die ein Bezug zwischen der Besetzungsdichte der emittierenden Niveaus und der der unteren Niveaus nicht möglich ist. Atome, in denen Übergänge zu metastabilen Zuständen (die zwischen dem Grundniveau und der Resonanzniveau liegen) stattfinden, nennen wir hier komplexe Atome. Atome (z.B. die Alkali Metall, Ag etc.) in denen kein Metastabiles Niveau (zwischen Resonanz- und Grundniveau) durch Fluoreszenzemission besetzt werden kann, nennen wir der Interpretation des Fluoreszenzsignals wegen einfache Atomsysteme.

Resonanzstreuung an einfachen Atomsystemen

Diese Atome bilden ein **Zwei-Niveau-System** bezogen auf die Resonanzstreuung, so daß bei genügend groß eingestrahlter Laserintensität ein Gleichgewicht zwischen Absorption und Emission stattfinden kann. Dieses Gleichgewicht führt zu einer Besetzung des oberen Niveaus, die nur von der Laserintensität und der Besetzungsdichte des Grundniveaus abhängig ist. Nach Abschnitt 2.3 erhält man in diesem Falle: ($t \rightarrow \infty$)

$$(4.1.3) \quad n_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \left(\frac{1}{1 + I_S/I_L} \right) n_T$$

wobei n_2 und n_1 die Besetzungsdichte des Resonanz- bzw. des Grundniveaus, g_1 , g_2 die statistischen Gewichte dieses Niveaus und I_S , I_L die Sättigungs- bzw. Laserintensität bedeuten. Die Fluoreszenzintensität, deren zeitlicher Verlauf der Anregungsquelle entspricht, drückt sich quantentheoretisch durch folgende Beziehung aus:

$$(4.1.4) \quad I_F(t) = \frac{\Omega}{4\pi} h \nu_{12} A_{21} n_2(t) \cdot \ell$$

wo ℓ die streuende Schichtdicke, $h \nu_{12}$ die Photonenenergie der Resonanzemission, A_{21} die Übergangswahrscheinlichkeit und Ω den Beobachtungsraumwinkel bezeichnen.

Nach Gl. (4.1.3) und Gl. (4.1.4) erhält man die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Laserintensität:

$$(4.1.5) \quad I_F(I_L) = \frac{\Omega}{4\pi} h \nu_{12} A_{21} \frac{g_2}{g_1 + g_2} \left(\frac{1}{1 + I_S/I_L} \right) \ell \cdot n_T$$

Das gemessene Fluoreszenzsignal, ausgewertet nach Gl. (4.1.2), ist mit der Fluoreszenzintensität $I_F(I_L)$ und der Besetzungsdichte n_T durch die Gleichung verbunden:

$$(4.1.6) \quad U_{MAX} = \frac{k}{1 + I_S/I_L} n_T$$

so daß bei konstanter Dichte und bekannter Laserintensität die Proportionalitätskonstante bzw. die Fluoreszenzintensität aus dem gemessenen U_{MAX} bestimmt werden kann.

Aus dem Sättigungsvorgang der Gl. (4.1.6) erhält man für eine sehr große Laserintensität $I_L \gg I_S$ das einfache Ergebnis:

$$(4.1.7) \quad U_{MAX} = K n_T$$

Verteilen sich die Atome auf die angeregten Niveaus entsprechend einem thermischen Gleichgewicht, dann erhält man für die Beziehung zwischen der Dichte des Grundniveaus n_1 und der Gesamtdichte n_T

$$(4.1.8) \quad n_1 = \frac{n_T}{1 + g_2/g_1 e^{-E_2/kT} + g_3/g_1 e^{-E_3/kT} + \dots} = \frac{n_T \cdot g_1}{Q(T)}$$

wo $Q(T)$ die Zustandssumme für die Temperatur T und g_1 das statistische Gewicht des Grundzustandes bedeuten.

Die experimentelle Bestimmung der gesättigten Fluoreszenzintensität $I_F(I_L \gg I_S)$ kann folgendermaßen erreicht werden: Zuerst mißt man ein Signal bei der größten Laserleistung, danach wird der Laser mit einem bekannten Faktor abgeschwächt und das entsprechende Signal wieder gemessen. Aus dem Verhältnis $y = U_1/U_2$ (Signal vor der Abschwächung: U_1 , nach der Abschwächung: U_2) und x , dem bekannten Abschwächungsfaktor des Lasers, ($x = I_{L1}/I_{L2}$) erhält man:

$$(4.1.9) \quad U(I_L = \infty) = \frac{x-1}{x-y} U_1$$

Ebenso kann man die Sättigungsintensität I_S in Abhängigkeit zur Laserintensität bestimmen. Nach der Gl. (4.1.6) und den gemachten Annahmen ergibt sich:

$$(4.1.10) \quad I_S = \frac{y-1}{x-y} I_L$$

Die beiden letzten Gleichungen erwiesen sich als sehr nützlich für den Vergleich der gemessenen Signale mit den theoretischen Ergebnissen.

Resonanzstreuung an komplexen Atomen (Feinstrukturaufspaltung berücksichtigt):

Die komplexen Atome können in zwei Arten unterteilt werden:

1. die, in denen die metastabile Lebensdauer τ_{met} der Atome klein gegen die Dauer des Laserpulses t_L ist und
2. die Atome, deren Lebensdauer τ_{met} groß gegen t_L ist.

Im ersten Fall wird die Besetzung des Grundzustandes während des Laserpulses nicht vollständig entleert, da ein Übergang vom metastabilen Zustand zum Grundzustand als erlaubt angenommen wird. Dieser Übergang erneuert die Grundzustandsbesetzung, so daß ein Gleichgewicht entstehen kann. Dieses Modell wurde in Abschnitt 2.3.1 nicht diskutiert, da es hier nicht vorkommt. Der Einfluß dieser Besetzungsrückführung zum Grundzustand während der Dauer des Laserpulses wirkt sich nicht nur auf den Intensitätsbetrag der Fluoreszenz, sondern auch auf den zeitlichen Verlauf des Fluoreszenzlichtes aus.

Im zweiten Fall entsteht während des Laserpulses eine vollständige Entleerung des Grundzustandes (bzw. des absorbierenden Niveaus), so daß nach einigen natürlichen Lebensdauern des oberen Niveaus (die genaue Dauer ist von der Laserintensität abhängig) keine zusätzliche Absorption mehr möglich ist. (Es wird angenommen, daß während des Laserpulses keine neuen Teilchen in das Streuvolumen eintreten.) Die theoretische Beschreibung dieses Falles durch Bilanzgleichungen (Abschnitt 2.3) zeigte, daß die Dauer des Fluoreszenzpulses etwa um einen Faktor 5 kürzer als die des Laserpulses ($t_L \approx 300 \text{ ns}$) sein muß. Eine mögliche Erklärung des Unterschiedes zwischen dem berechneten und dem gemessenen zeitlichen Verlauf ist wahrscheinlich die Zeitabhängigkeit der Laserwellenlänge und die räumliche Inhomogenität des Laserpulses. Während des Laserpulses ändert sich die spektrale Lage des Lasermaximums, so daß der gemessene Fluoreszenzimpuls als eine Summe der verschiedenen Teilbeträge, die in verschiedenen Zeiten des Laserpulses das Licht absorbiert haben, angesehen werden kann. Diese Vermutung wird durch Abb. 4.1.6 unterstützt, durch die bestätigt wird, daß die zeitliche Lage des Maximums der Fluoreszenzintensität nur von der Feinabstimmung der Laserwellenlänge (am FPI) abhängig ist. Der Einfluß

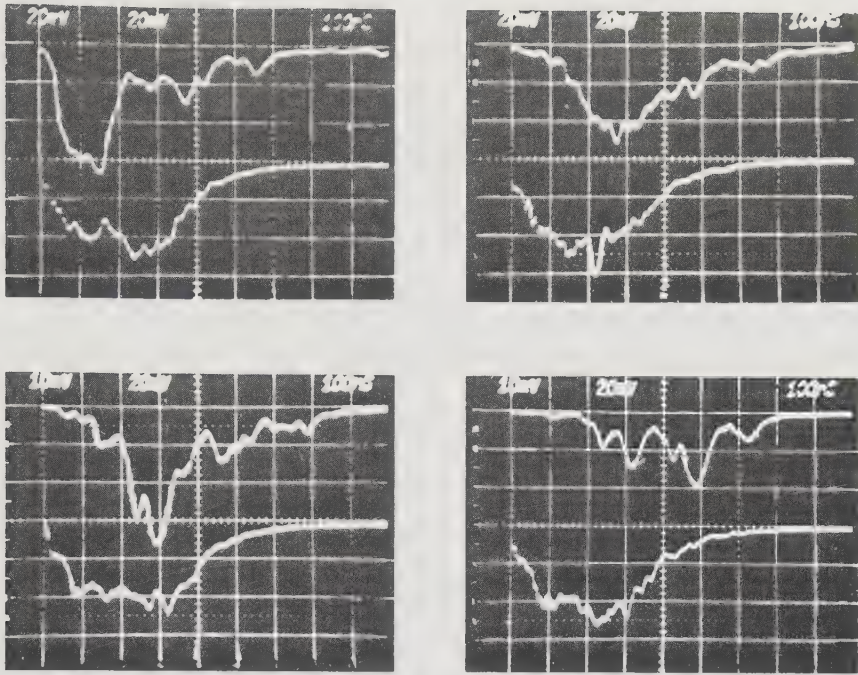


Abb. 4.1.6

Zeitliche Verschiebung des Maximums der Fluoreszenzintensität durch geringe Änderung der Laserwellenlänge. Das erste Bild zeigt die Einstellung für die Resonanz bei $\lambda_L = 3020,640 \text{ \AA}$. Die weiteren Bilder zeigen das Fluoreszenzsignal, wenn jeweils die Wellenlänge um ca. $0,025 \text{ \AA}$ verschoben wird.

der räumlichen Inhomogenitäten wirkt sich vermutlich auf die Sättigung der Übergänge im Streuvolumen aus. Die verschiedenen räumlichen Laserintensitäten erzwingen unterschiedliche Sättigungsverhältnisse (U_v/U_s), die nach den theoretischen Erwartungen (Abb. 2.3.4) zu Fluoreszenzsignalen von unterschiedlicher (von U_v/U_s abhängiger) Dauer führen. Die Dauer der gemessenen Signale ist nicht nur von der spektralen Verschiebung der Laserwellenlänge, sondern auch von der Laserintensität abhängig. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der eingestrahlten Laserintensität in Anwesenheit von metastabilen Zuständen (z.B. der Feinstruktur des Grundzustandes) kann aus den Bilanzgleichungen (Abschnitt 2.3.) entnommen werden. Ein Vergleich dieser Rechnungen unter Annahme eines rechteckigen Laserpulses mit den Berechnungen für ein einfaches Atomsystem (zwei-Niveau-Modell) wurde in der Abb. 2.3.5 dargestellt. Die Ähnlichkeit beider Kurven erlaubte, Gl. (4.1.6) an die Abbildungen 4.1.3 und 4.1.4 mit Hilfe der Gl. (4.1.9) und Gl. (4.1.10) anzupassen. Die Auswertung der Fluoreszenzsignale wurde mittels Gl. (4.1.4) durchgeführt unter der Bedingung, daß $n_2(t, I_L)$ für eine bestimmte Laserintensität als Funktion der Besetzungsdichte des unteren Niveaus $n_1(t)$ bekannt ist. Der zeitliche Verlauf spielt in diesem Falle eine besondere Rolle, da während des Laserpulses der untere Zustand nach einer bestimmten Zeit entleert wird. Für eine konstante Laserintensität liefern die Bilanzgleichungen die Beziehung: (Gl. 2.3.10)

$$(4.1.11) \quad n_2(t) = C(I_L) \left[e^{-b(I_L)t} - e^{-a(I_L)t} \right] n_T$$

wobei $C(I_L)$ eine Funktion der Laserintensität und des Atoms, a^{-1} und b^{-1} intensitätsabhängige Zeitkonstanten und n_T die Gesamtdichte des Systems bezeichnen.

Die Auswertung vereinfacht sich wesentlich bei Annahme vollständiger Sättigung ($I_L \gg I_s$), wo praktisch alle Atome im unteren Niveau zu den entsprechenden oberen Niveaus gepumpt werden. Zwischen den unteren und oberen Zuständen findet, solange der Laserpuls vorhanden ist, ein Ausgleich zwischen den absorbierten und (durch spontane und induzierte Emission) den zurück-emittierten Photonen statt. Die Emissionen in die anderen unteren

ren metastabilen Zustände (z.B. in die Feinstrukturzustände des Grundzustandes) verlaufen proportional der Verzweigungsverhältnisse des oberen Niveaus. Die Intensität einer Linie des Überganges $k \rightarrow l$ erhält man aus:

$$(4.1.12) \quad I_{kl}^m = \int_0^\infty I_F(t) dt = \frac{\Omega}{4\pi} \left(\frac{A_{kl}}{\sum_p A_{kp}} \right) l h \nu_{kl} \cdot n_m \quad \text{mit } n_m = n_m(0) = n_T$$

wo $\sum_p A_{kp}$ die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten mit Ausnahme der Absorptions-Übergangswahrscheinlichkeit ist; A_{kl} bezeichnet die Übergangswahrscheinlichkeit der Emission $k \rightarrow l$, $h\nu_{kl}$ die Photonenenergie und n_m die Besetzungsdichte des unteren Niveaus m . Dieses Ergebnis erhält man durch Integration der Gl. (4.1.4) mit $n_2(t)$ aus der Gl. (4.1.11) und $a(I_L)$ und $b(I_L)$ aus dem Abschnitt 2.3.2.

Auch in diesem Falle können wir die Auswertung der gemessenen Signale, relativ zueinander, allein aus dem Maximum des Streusignals durchführen, da alle gemessenen zeitlichen Verläufe ähnliche Pulsformen hatten.

4.2 Fluoreszenzspektroskopie an kathodenzerstäubten Eisenatomen

4.2.1 Grundlagen

Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen über die Besetzungsdichten zerstäubter Eisenatome wurden in der Nähe der Kathode einer Glimmentladung vorgenommen. Es soll hier bemerkt werden, daß (wie im Abschnitt 4.2.3 gezeigt wird) ein großer Teil der Atome am Messort (sogar in unmittelbarer Nähe der Kathode) aus zurückdiffundierten zerstäubten Atomen besteht, so daß ein großer Teil der Atome schon vor der Beobachtung elastische Stöße erlitten hat. Die Wirkungsquerschnitte für anregende oder auslöschende Stöße zwischen den Feinstrukturniveaus sind jedoch wesentlich kleiner als die gaskinetischen (Abschnitt 4.3.2), so daß sich, wie die Ergebnisse zeigen, je nach Gasdruck ein thermisches Gleichgewicht (bei $p \approx 1$ Torr) einstellen kann, oder, für geringere Drücke, die ursprüngliche, unmittelbar nach der Zerstäubung herrschende Verteilung über den Niveaus

besteht.

Zuerst wurde versucht, den Einfluß der Entladungscharakteristik (Strom, Spannung, Gasart etc.) auf die Kathodenzerstäubung vorwiegend experimentell darzustellen: In den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 wurden danach das axiale Dichteprofil der zerstäubten Atome im Grundzustand und in einigen metastabilen Zuständen untersucht.

Als Kathodenmaterial wurde Eisen aus folgenden Gründen gewählt:

- a) Dieses Material hat verschiedene Resonanzlinien im Maximum der Laserausbeute.
- b) Das Termschema des Eisens zeigt eine hohe Zahl von metastabilen Zuständen nahe dem Grundzustand.
- c) Eisen kommt in allen Stahllegierungen vor, so daß dessen Messung von besonderem Interesse für den Nachweis von Verunreinigungen in Tokamaks ist.
- d) Durch Verdampfung können wir, wie in 4.1 dargestellt wurde, eine Absoluteichung des Meßsystems durchführen. Alle Experimente wurden in der Kathodenzerstäubungsanordnung der Abb. 3.3.1 durchgeführt.

In den Experimenten wurde der Laser immer auf die stärksten Resonanzlinien abgestimmt, und die Messung der Fluoreszenz wurde, um das Falschlicht zu vermeiden, bei einer nicht mit dem Laser übereinstimmenden Wellenlänge gemacht. Dieses Verfahren war bei Eisen gut möglich, wie aus dem Termschema leicht zu ersehen ist (Abb. 4.2.1). Der Ausschnitt aus dem Eisenspektrum in Abb. 4.2.1 zeigt in a) die Feinstruktur der in b) dick gezeichneten Übergänge, die aus den Tabellen von C. Moore /50/ entnommen wurden. Die Übergangswahrscheinlichkeit, mit denen wir unsere Ergebnisse ausgewertet haben, sind von Corliss & Tech /51/, /52/ übernommen worden. Neuere Messungen für einige Linien findet man in der Literatur, z.B. Bienfeld & Huber /53/.

Niveau Schema des Eisens (Ausschnitt)

Fe I

a)

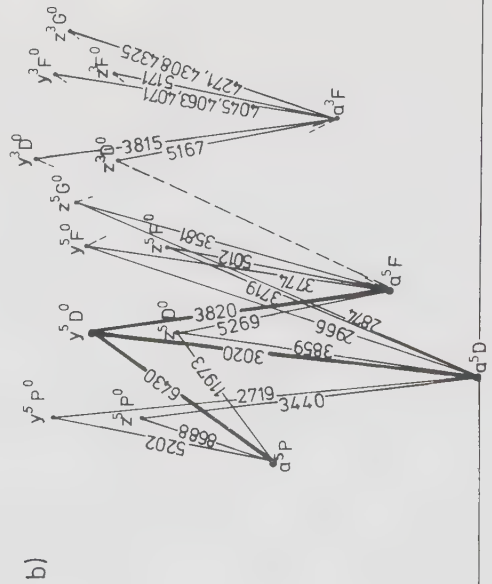
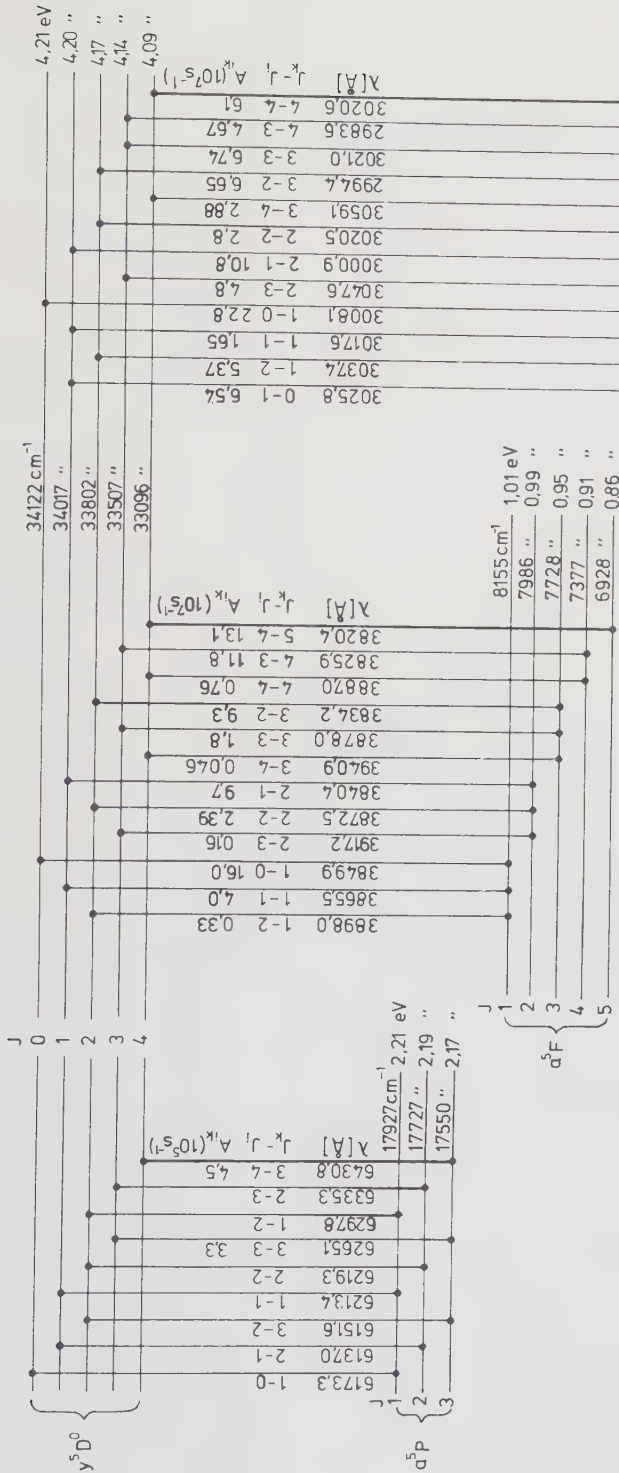


Abb. 4.2.1

Ausschnitt aus dem Niveauschema des Eisens
a) Feinstruktur der in b) dick gezeichneten Übergänge
nach den Tabellen von C. Moore 1950/

4.2.2 Dichteprofil der zerstäubten Atome in der Glimmentladung

Durch Anwendung spektroskopischer Methoden wurde es möglich, zerstäubte Atome selektiv raum- und zeitaufgelöst in einer Glimmentladung nachzuweisen. Die meisten der früheren zahlreichen Experimente haben, um Zerstäubungseigenschaften bestimmen zu können, den Gewichtsverlust der Kathode oder den Gewichtsge-
winn von Auffangflächen gemessen. Diese Messungen erlaubten keine Unterscheidung zwischen Verunreinigungen und den nachzuweisenden Teilchen und zwischen deren Anregungszuständen.

Nach den ersten emissionsspektroskopischen Messungen (v. Hippel, 1926 /54/), wurden auch Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie an zerstäubten Atomen durchgeführt /55/-/59/. Laserfluoreszenzspektroskopie an zerstäubten Atomen zur Messung der Besetzungsdichten verschiedener Anregungszustände und zugleich der Dichteprofile dieser Atome liegen z.Z. meines Wissens noch nicht vor. Zur Messung des Dichteprofils beschränken wir uns zunächst auf die atomare Dichte des Eisengrundzustandes und dabei nur auf den axialen Verlauf in der Kathodennähe. Die geometrischen Bedingungen der Abbildung des Streulichtes ins Meßsystem bestimmten den Mindestabstand von 0,20 cm von der Kathode. Die Raumauflösung im Experiment, die von der Abbildungsoptik abhängig ist, betrug ca. 60 mm³. (Die Höhe des Streuvolumens in der Achsenrichtung betrug ca. 1 mm.) Um den Strahlengang nicht verschieben zu müssen, wurde die Kathode axial bewegt. Die Bewegung der Kathode (max. 3 cm) bei einem Kathoden-Anoden-Abstand von ca. 20 cm übte keinen merklichen Einfluß auf die Entladung aus. Die Fluoreszenzmessungen in diesem Experiment wurden bei der gleichen Lasereinstellung wie in 4.2.1 beschrieben durchgeführt (Laser auf die 3020,64 Å Resonanzlinie abgestimmt und Messung an der 3820,42 Å Linie). Alle Messungen, die in den Abbildungen 4.2.2 bis 4.2.5 dargestellt sind, beziehen sich auf den Eisengrundzustand. Abb. 4.2.2 a) und b) zeigen für gleichbleibenden Gasdruck ($p = 3,5 \cdot 10^{-2}$ Torr) den Einfluß der Entladungsstromdichte. In Abb. 4.2.2 a) ist diese Stromdichte etwa dreimal größer als in b) und die Folge ist eine stärkere Diffusion bei kleineren Stromdichten. Dieser Effekt kann möglicherweise durch die unterschiedliche Verteilung der Strom-

dichte auf der Kathode erklärt werden. Vermutlich ist die Kathode für die geringere Stromdichte nicht vollständig ausgenutzt.

Abb. 4.2.3 zeigt das Dichteprofil zerstäubter Eisenatome bei einer V_2A Stahlkathode mit etwa den gleichen Lagen des Maximums (8 bis 12 mm vor der Kathode) wie in den beiden vorherigen Abbildungen, aber mit einer noch stärkeren Diffusion für zunehmende Abstände von der Kathode.

Die Abbildungen 4.2.4 und 4.2.5 zeigen Dichteprofile zerstäubter Eisenatome für einen höheren Druck ($3,5 \cdot 10^{-1}$ Torr) und verschiedene Beschußionen (in Abb. 4.2.4 Argon und in Abb. 4.2.5 Helium, wobei für die mittleren freien Weglängen der Beschußionen die Beziehung $\Lambda_{He} = 2,83 \Lambda_{Ar}$ gilt, wenn $p = \text{konstant}$ ist). Es zeigte sich der erwartete Effekt, daß die Eisenatome in He wesentlich schwächer gebremst werden als in Argon.

Zuletzt zeigt Abb. 4.2.6 die Messpunkte für eine Eisenkathode bei einer Argonentladung ($p = 1$ Torr) für größere Abstände von der Kathode (10 bis 20 mm). Die Teilchen sind hier im thermischen Gleichgewicht mit dem Entladungsgas (s. Abschnitt 4.3.1).

Die Abstände der Meßorte zur Kathode sind in Einheiten der mittleren freien Weglänge des Gases dargestellt, so daß z/Λ_g allgemein für alle Messungen den dimensionslosen Abstand bezeichnet. Die mittlere freie Weglänge des Argons, Λ_{Ar} erhält man aus der Beziehung /60/:

$$(4.2.1) \quad \Lambda_{Ar} = \frac{4,8 \cdot 10^{-3}}{p [\text{Torr}]} \quad [\text{cm}]$$

Die gemessenen Dichteprofile der zerstäubten Kathodenatome können qualitativ erklärt werden, wenn man eine große Austrittsgeschwindigkeit der Teilchen annimmt und zugleich den Bremsmechanismus berücksichtigt. Nach einigen Stößen mit den Gasatomen in einer Zone vor der Kathode werden die zerstäubten Atome abgebremst und thermalisiert. Die Lage dieser Zone, des Maximums des Dichteprofiles, hängt im wesentlichen von der Gasart, vom Druck und von der Stromdichte der Entladung ab, und

aus dieser Bremszone diffundieren die Teilchen in alle Richtungen. Der größte Teil der Atome diffundiert zurück zur Kathode. Die Bewegungsvorgänge dieser Teilchen im Entladungsgas führen, qualitativ gesehen, zu einem komplizierten Transportmechanismus, in dem nicht nur geschwindigkeitsabhängige Stoßquerschnitte der Kathodenatome mit den Gasatomen unbekannt sind, sondern auch der Zerstäubungsmechanismus der Kathode in der Glimmentladung mit berücksichtigt werden muß. Wir wollen zunächst eine halb-quantitative Deutung unserer Ergebnisse bringen, indem wir das theoretische Modell von Ecker und Emelius /61/ mit Hilfe einiger Ergebnisse der Zerstäubungs- und Gasentladungsphysik berechnen und mit unseren Messungen vergleichen. Nach Abschnitt 2.2.3 erhält man für die mittlere Austrittsenergie der kathodenzerstäubten Atome in der Glimmentladung:

$$(4.2.2) \quad \bar{E}_{\text{Fe-Ar}} = 23,4 \text{ eV} \quad \text{bzw.} \quad \bar{v}_0 = 8,9 \cdot 10^5 \text{ cm/s} \quad \text{und} \\ \bar{E}_{\text{Fe-He}} = 12,7 \text{ eV} \quad \text{bzw.} \quad \bar{v}_0 = 6,7 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$$

Die in dieser Form abgeschätzten mittleren Austrittsenergien sind für die Eisen-Argon-Entladung um einen Faktor 100 größer als die mittleren thermischen Energien des Gases in der Entladung.

Der Bewegungsvorgang der zerstäubten Kathodenatome in einer Gasentladung wird, wie das Diffusionsmodell zeigt, von der Austrittsenergie bzw. Austrittsgeschwindigkeit v_0 der Teilchen abhängen.

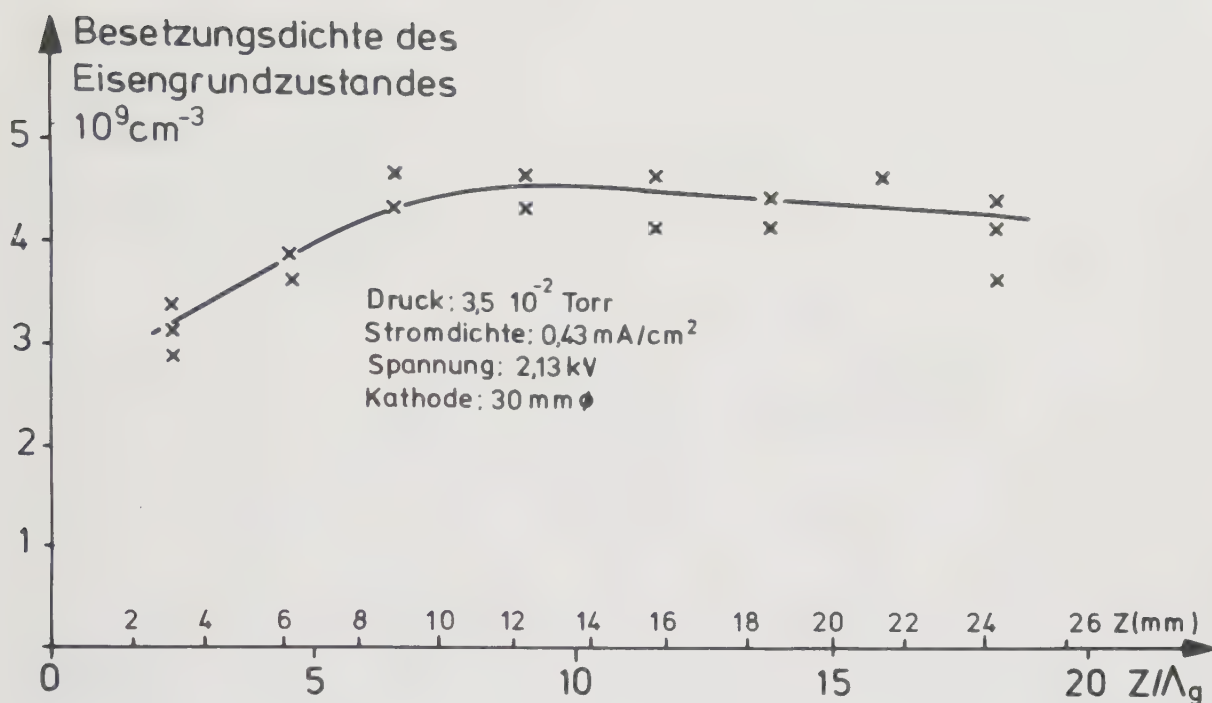


Abb. 4.2.2 a) Dichteprofil einer Argon-Glimmentladung mit Eisenkathode (hohe Stromdichte u. hohe Spannung) (Messungen im Grundzustand)

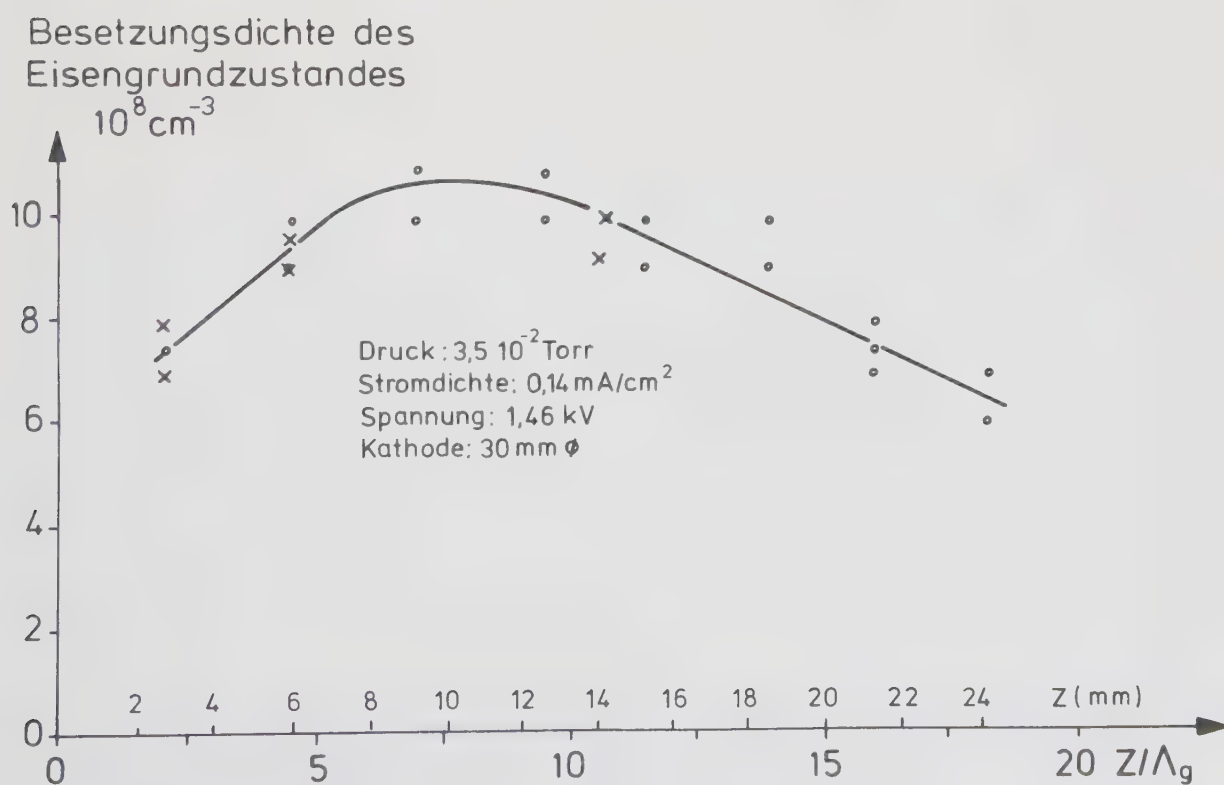


Abb. 4.2.2 b) Dichteprofil für relativ kleine Stromdichte und Spannung
o - für wachsenden Abstand zur Kathode während der Meßreihe
x - für abnehmenden Abstand zur Kathode (Kontrolle)

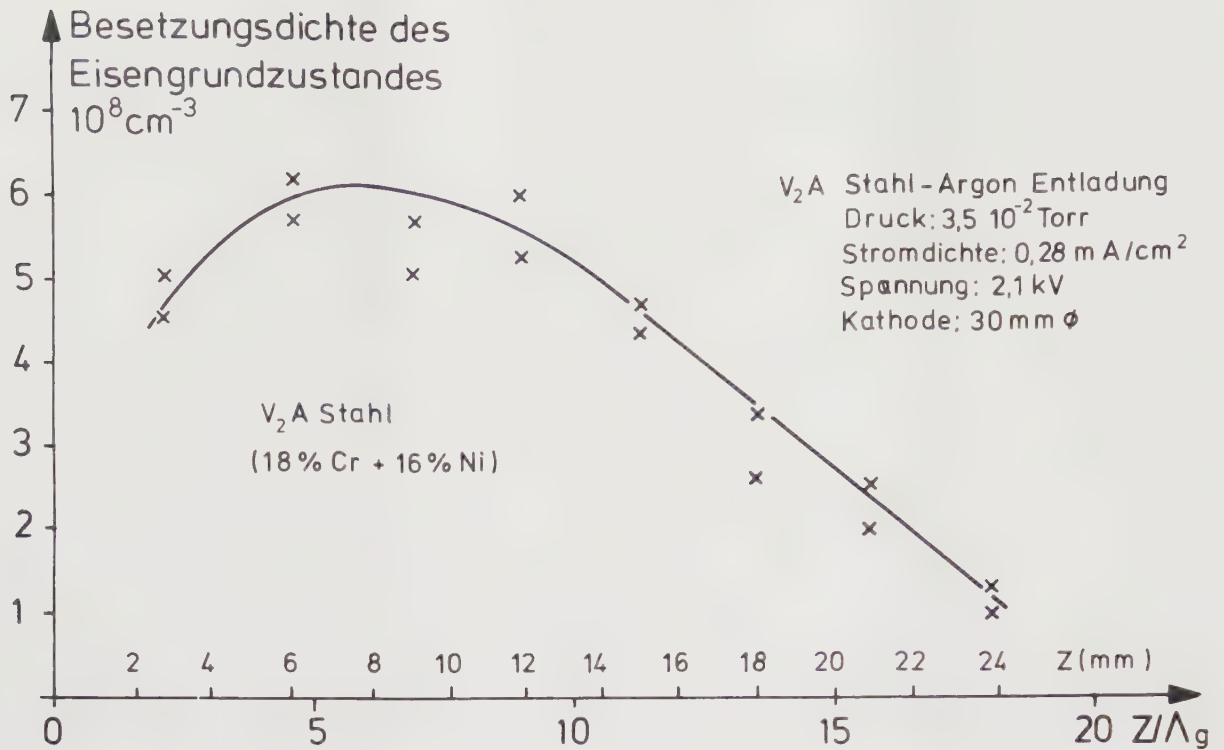


Abb. 4.2.3

Dichteprofil der Eisenatome im Grundzustand in einer Argon-Glimmentladung mit rostfreier Stahlkathode

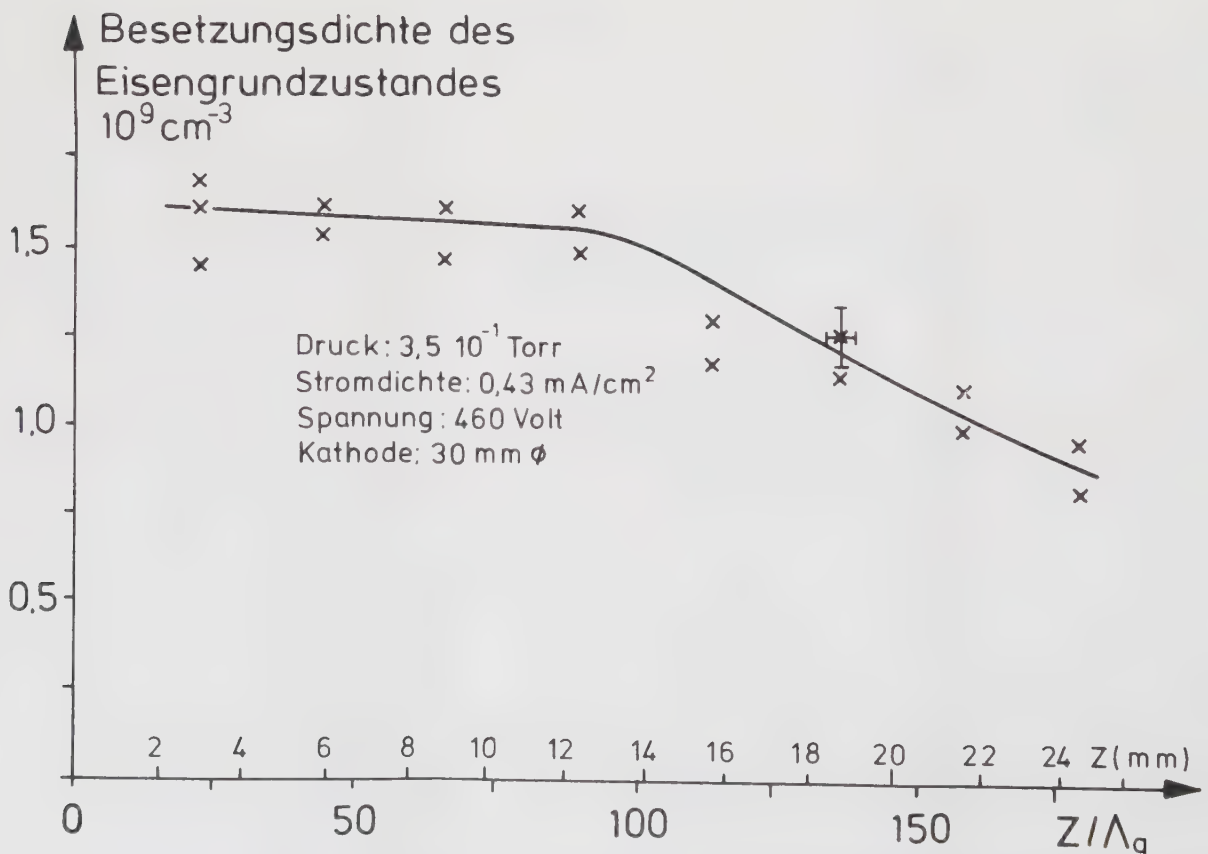


Abb. 4.2.4

Dichteprofil der zerstäubten Eisenatome im Grundzustand in einer Argon-Glimmentladung

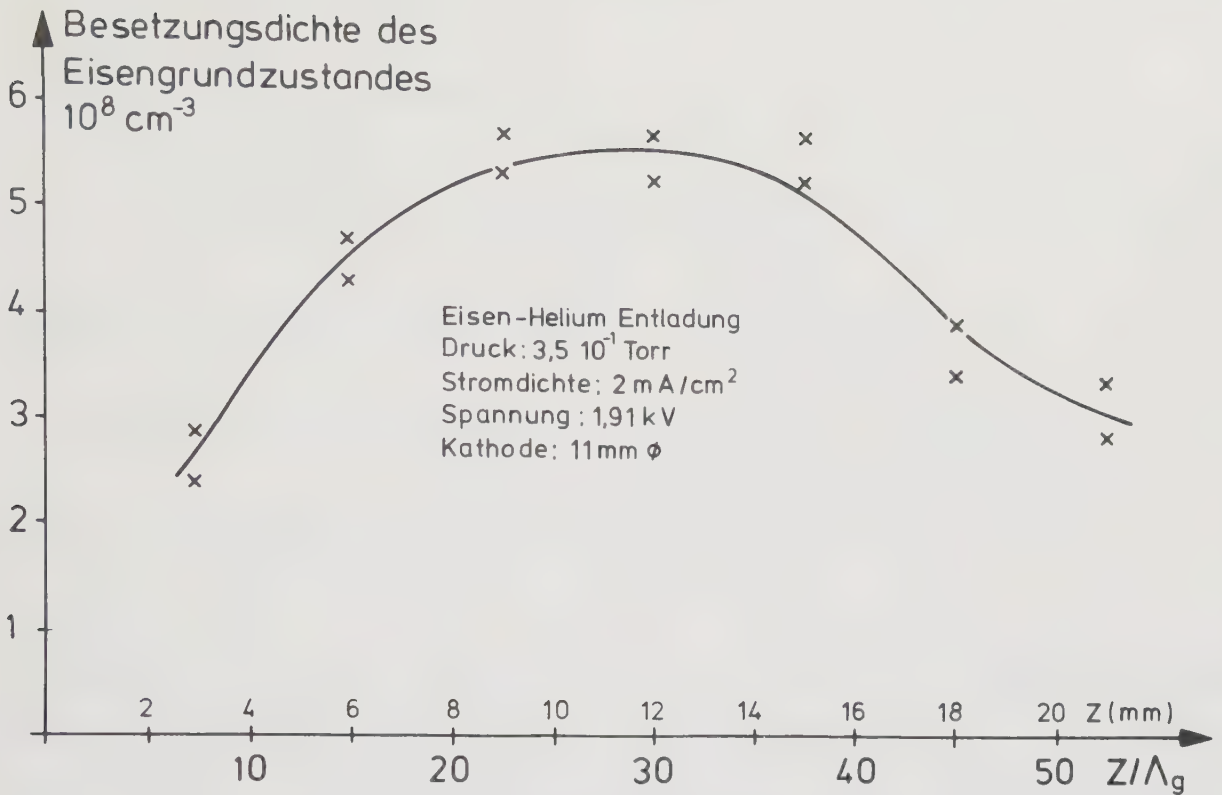


Abb. 4.2.5 Dichteprofil der zerstäubten Eisenatome im
 Grundzustand in einer Helium-Glimmentladung
 mit Eisenkathode

4.2.3 Diffusionsmodell

Ein Modell zur Beschreibung des Bewegungsvorganges der kathodenzerstäubten Atome in einer Glimmentladung wurde bereits 1954 von Ecker und Emeleus /61/ gegeben. Dieses Modell berücksichtigt u.a. den Einfluß (im Vergleich zur Gleichgewichtsgeschwindigkeit im Gasraum) der größeren Anfangsgeschwindigkeit der zerstäubten Teilchen, den Einfluß des Massenverhältnisses Metall-Gasatom auf die Persistenz der Bewegung (nach Chapman & Cowling /62/) und die Entladungsparameter, wie z.B. Stromdichte und deren Verteilung über die Kathode und unterscheidet zwischen einem Bremsgebiet in der Nähe der Kathode und einem Diffusionsgebiet. In dem ersten Gebiet enthält das Diffusionsproblem des Modells einen ortsabhängigen Quellterm, der berücksichtigt, daß die austretenden Atome nach einem Weg ℓ thermalisiert werden. Dieser einfache Ansatz, der zur ana-

lytischen Lösung der Gleichung führt, konnte die experimentellen Ergebnisse qualitativ beschreiben (Abb. 4.2.6 und 4.2.7).

Die Lösung der Differentialgleichungen dieses Modells unter Berücksichtigung der entsprechenden Randbedingungen an den Elektroden und Wänden liefert folgenden Ausdruck für den Dichteverlauf der kathodenzerstäubten Atome: (Anhang 2)

$$(4.2.3) \quad n(z) = \frac{4j_k}{v_M} \epsilon \left[\frac{\text{sh} \left[\frac{A}{d} (d-z) \right]}{\text{sh} (Ad/R)} - \left[\frac{3\ell \Lambda_{12}}{4\epsilon' D'} + \frac{A\ell}{R} \text{ctgh} \left(\frac{Ad}{R} \right) \right] \ln(1+D'e^{-z/\ell}) \right]$$

wobei $D' = \frac{v_0 \ell}{v_M \Lambda_{12}} - 1$; $\epsilon = \frac{\epsilon'}{\epsilon''}$; $\epsilon' = \frac{3\ell}{4\Lambda_{12} D'} \ln(1+D') + \frac{v_M \Lambda_{12}}{v_0 \ell}$

und $\epsilon'' = 1 - \left[\frac{A\ell}{R} \cdot \ln(1+D') + \frac{4A\Lambda_{12}}{3R} \frac{v_M}{v_0 (\ell/\Lambda_{12})} \right] \text{ctgh} \left(\frac{Ad}{R} \right)$ sind und

wo A die erste Nullstelle der Besselfunktion der nullten Ordnung, Λ_{12} die mittlere freie Weglänge für Impulsaustausch von Eisen im Argongas bei thermischen Geschwindigkeiten, ℓ die mittlere freie Weglänge vor der Kathode, v_0 die Austrittsgeschwindigkeit und v_M die thermische Geschwindigkeit, R den Radius des Gefäßes und d den Kathoden-Anodenabstand bedeuten.

Die Anpassung dieser Gleichung an die Ergebnisse (Abb. 4.2.6 bis 4.2.7) muß kritisch betrachtet werden. Bei der Ableitung der obigen Gleichungen wurde angenommen, daß die Kathode den gleichen Radius R des zylindrischen Gefäßes hat. Diese Voraussetzung ist im Experiment nicht erfüllt.

Deshalb wurde der Einfluß einiger Parameter numerisch untersucht, und es ergab sich, daß die dimensionslosen Größen ℓ/Λ_{12} und v_0/v_M den Anstieg und die Lage des Maximums der Eisendichte beeinflussten; R und d änderten den Abfall dieser Eisendichte. Die Normierung von Z auf Z/Λ_g in Gl. (4.2.3) führt zu folgendem Ausdruck:

$$(4.2.4) \quad n\left(\frac{z}{\Lambda_g}\right) = \frac{4j\epsilon}{v_M} \left[\frac{\text{sh} \left[\frac{A\Lambda_g}{R} \left(\frac{d-z}{\Lambda_g} \right) \right]}{\text{sh} (Ad/R)} - \alpha \left[\frac{3}{4\epsilon' D'} + \frac{A\Lambda_g}{R} \text{ctgh} \left(\frac{Ad}{R} \right) \right] \cdot \ln(1+D'e^{-z/\alpha \Lambda_g}) \right]$$

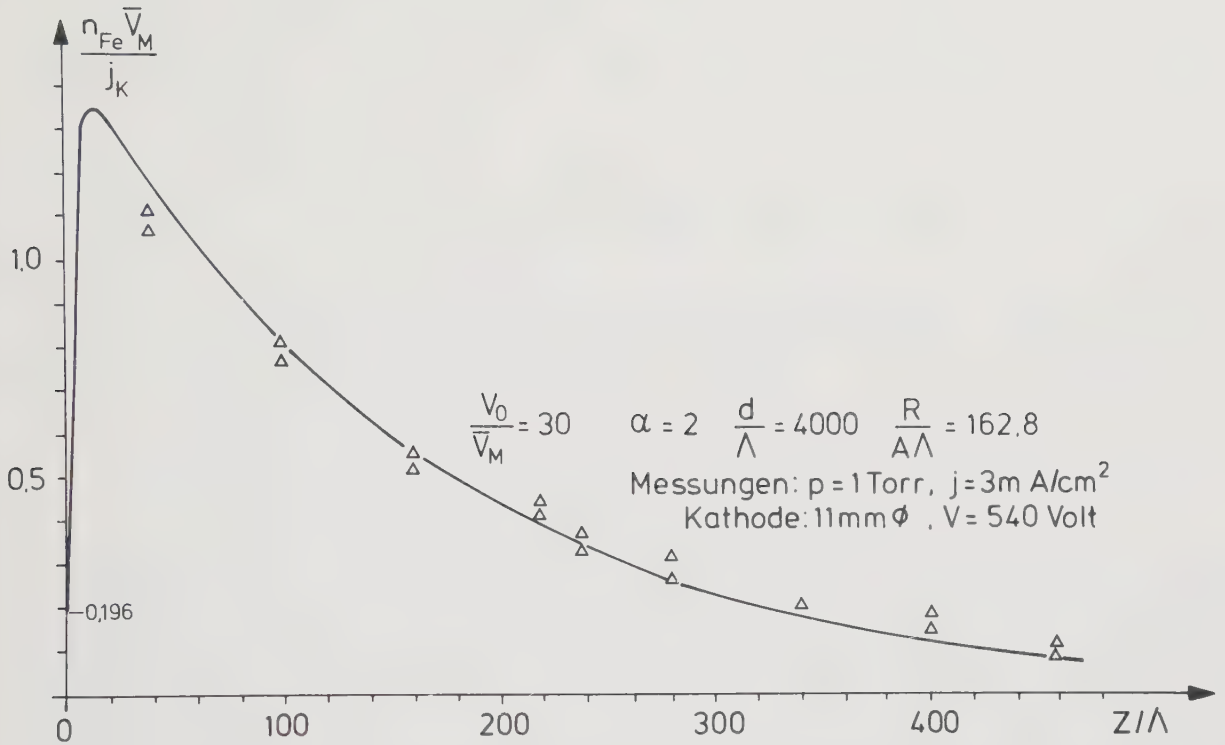


Abb. 4.2.6

Theoretisches Dichteprofil und Meßpunkte (Δ) des Eisengrundzustandes der Argon-Glimmentladung (experimentelle Bedingungen wie in Abb. 4.2.9 a))

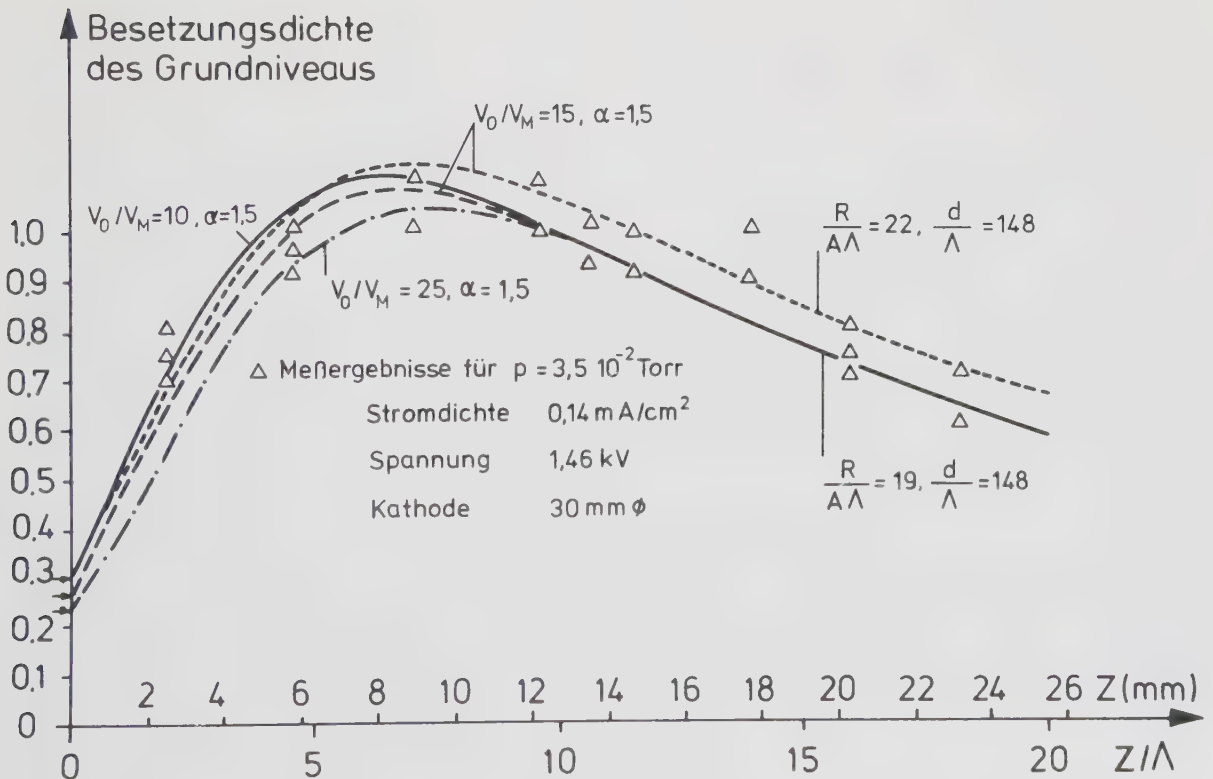


Abb. 4.2.7

Theoretisches Dichteprofil und Meßpunkte (Δ) des Eisengrundzustandes (Bedingungen wie in Abb. 4.2.2 b))

wobei der Anpassungsparameter α durch

$$(4.2.5) \quad \alpha = \frac{\ell}{\Lambda_g}$$

eine Beziehung zwischen den mittleren freien Weglängen liefert. Es soll auch erwähnt werden, daß α von der Energie der zerstäubten Teilchen sowie von der der Gasatome abhängt. Die Anpassung durch α und v_o/v_M des Modells an das Experiment berücksichtigt auch den Dichtegradienten des Gases vor der Kathode. (Dieser Dichtegradient wird durch den Temperaturgradienten verursacht, wie Abb. 4.3.1 zeigt.

Beim Vergleich der Formel 4.2.4 mit den Experimenten stellte sich heraus, daß auch die geometrische Größe L angepaßt werden mußte. Das ist verständlich, da ja im Modell eine Stromverteilung $j_K \sim J_o(Ar/R)$ angenommen wurde, die im Experiment nicht verwirklicht wurde. Für den Fall der Abb. (4.2.6) wurde 11 mm Kathodendurchmesser, $p = 1$ Torr und $R = 1,9$ cm angenommen.

Im Diffusionsbereich haben die Größen α und v_o/v_M keinen Einfluß. Um ihren Einfluß im Abbremsbereich zu untersuchen, wurden durch α und v_o/v_M in Abb. 4.2.7 einige Kurven an das Experiment angepaßt. Als beste Anpassung der Theorie an die gemessenen Punkte erschien die durchgezogene Kurve (Abb. 4.2.7) mit folgenden Parametern: $v_o/v_M = 10$; $\alpha = 1,5$; $R/A\Lambda_g = 19$; $d/\Lambda_g = 148$.

G1. (4.2.3) und unsere Ergebnisse stellen ein halb-quantitatives Bild des Diffusionsvorganges der kathodenzerstäubten Atome in einer Gasentladung dar, ohne daß es nötig ist, wie in einem ähnlichen Fall in der Literatur beschrieben (/57/,/58/), die Zerstörung von Clustern in der Kathodennähe zur Erklärung des Maximums der Dichteverteilung heranzuziehen. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, liefert die Auslöschung von metastabilen Anregungszuständen auch keinen bedeutenden Beitrag zur Zunahme der Besetzungsdichte des Grundzustandes.

In dieser Theorie wurde auch gezeigt /61/, daß ein sehr großer Teil der zerstäubten Kathodenatome zurückdiffundiert. Nach der Theorie ergibt sich für den nicht zurückdiffundierten Teilchenstrom folgender Ausdruck:

$$(4.2.6) \quad j^* = \frac{4}{3} A e j_K \frac{\Lambda_{12}}{R} \approx 0,64 j_K \frac{\Lambda_{12}}{R}$$

wobei j_K den Kathodenstrom, Λ_{12} die mittlere freie Weglänge und R den Gefäßradius bedeuten.

4.2.4 Besetzungsdichten der Feinstruktur-niveaus des Eisengrundzustandes in der Kathodenzerstäubung

Der größte Teil der zerstäubten Teilchen (ca. 95 %) verläßt die Kathode als neutrale Atome /63/, die in verschiedenen Anregungszuständen sein können. Auch im niederenergetischen Ionenbeschuß auf ein polykristalines Target wurde durch Emissionsspektroskopie festgestellt (z.B. White & Tolk /63/,/64/), daß die zerstäubten Atome nach Verlassen der Oberfläche einige ihrer Resonanzlinien ausstrahlen.

Die Intensität dieser Linien hängt nicht nur von der Ionenbeschußenergie ab, sondern auch wesentlich von den Oberflächenverunreinigungen, z.B. von den Sauerstoffschichten an der Oberfläche des Targets /65/.

Nach dem Emissionsprozeß befinden sich die Atome entweder in langlebigen metastabilen Anregungszuständen ($\tau_m \gg T_L$) oder im Grundzustand. ($\tau_m \hat{=}$ Lebensdauer des metastabilen Zustandes, T_L Laserpulsdauer). Die Besetzungsdichten der metastabilen Zustände können von großer Bedeutung sein bei einer quantitativen Bestimmung der Gesamtdichte der neutralen Atome eines Zerstäubungsprozesses.

Durch Anwendung der Laser-Fluoreszenzspektroskopie wurden die Dichten der kathodenzerstäubten Eisenatome in den Feinstrukturen des Grundzustandes folgendermaßen gemessen: (Abb. 4.2.1)

Bei einer bestimmten Einstellung der Gasentladung (in der gleichen Anordnung wie in den vorigen Experimenten) wurde der Farbstofflaser zuerst auf die Resonanzlinie $3020,64 \text{ \AA}$ des Überganges $a^5D_4 - y^5D^0_4$ abgestimmt und das Streusignal in der ähnlichen Weise bei der $3820,42 \text{ \AA}$ Linie des $y^5D^0_4 - a^5F_F$ Überganges gemessen. Während der Messungen blieben Gasdruck, Entladungsstrom und Spannung unverändert. Danach wurde der Laser auf die stärksten Linien des über den Grundzustand liegenden metastabilen Niveaus abgestimmt und, in der Wellenlänge verschoben, die Linie mit der größten Übergangswahrscheinlichkeit gemessen. Diese Prozedur wurde für jede der metastabilen Anregungszustände der a^5D Niveaus angewandt und bei jeder neuen Einstellung der Glimmentladung wiederholt. Die eingestrahlten und beobachteten Linien sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Ergebnisse werden in Abb. 4.2.8 und 4.2.9 gezeigt.

TABELLE 1

Darstellung der Übergänge, die für die Dichtemessung notwendig sind
(Termschema - Abb. 4.2.1)

Niveaus	Energie (eV)	Eingestrahlte Linie (Å)	Übergang	Beobacht. Linie (Å)	Übergang	i-j	g A (s ⁻¹)
Grundniveau	α 0,00	3020,6	$5D_4 - \gamma 5D_4^0$	α-i 3820,4	$\gamma 5D_4^0 - a 5F_5$	i-j	1,17 10 ⁹
Metastabile- niveaus	β 0,05	2994,4	$5D_3 - \gamma 5D_2^0$	β-k 3834,2	$\gamma 5D_2^0 - a 5F_3$	k-l	4,64 10 ⁸
	δ 0,09	3000,9	$5D_2 - \gamma 5D_1^0$	δ-m 3840,4	$\gamma 5D_1^0 - a 5F_2$	m-n	2,92 10 ⁸
	δ 0,11	3037,4	$5D_1 - \gamma 5D_2^0$	δ-k 3834,2	$\gamma 5D_2^0 - a 5F_3$	k-l	4,64 10 ⁸
	ε 0,12	3025,8	$5D_0 - \gamma 5D_1^0$	ε-m 3840,4	$\gamma 5D_1^0 - a 5F_2$	m-n	2,92 10 ⁸
	j 0,86	3057,4	$5F_5 - x 5D_4^0$	j-p 2522,8	$x 5D_4^0 - a 5D_4^0$	p-α	3,31 10 ⁹

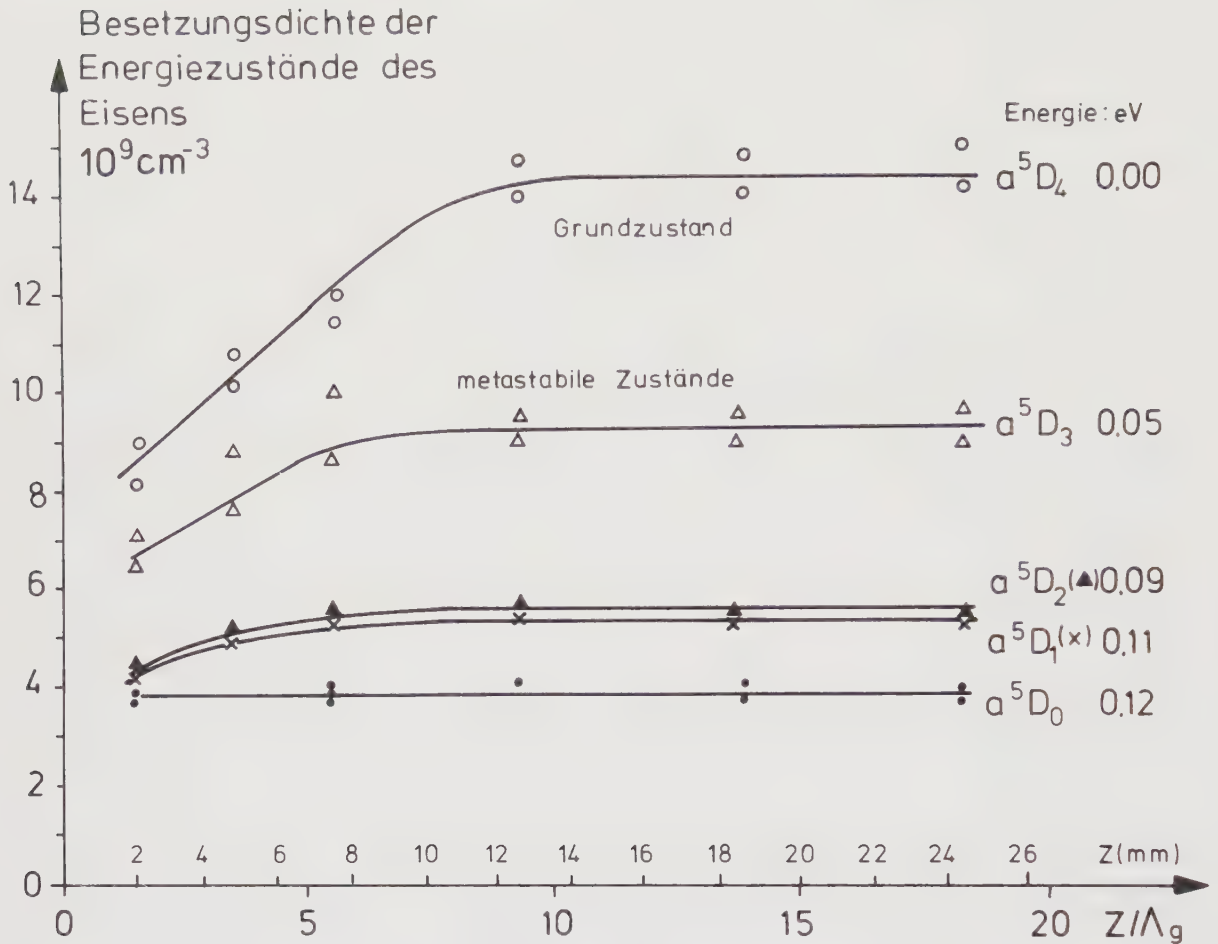


Abb. 4.2.8 Dichteprofile der a^5D Niveaus des Eisens (vgl. Abb. 4.2.1) in einer Argon-Glimmentladung mit Eisenkathode.
Druck: $3,5 \cdot 10^{-2}$ Torr; $j = 0,6 \text{ A/cm}^2$, $V_{AK} = 2,3 \text{ kV}$.
Die Absolutdichte des Grundniveaus für $Z = 24 \text{ mm}$ beträgt etwa $1,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

Diese Abbildung deutet an, daß die Dichtemaxima der angeregten Niveaus dichter an der Kathode liegen, möglicherweise, weil die mittleren freien Weglängen für diese Niveaus kürzer sind. Der Dichteabfall nach dem Maximum ist hier noch nicht zu sehen. Offensichtlich ist der Abfall sehr langsam, eine Erscheinung, die bei hohen Stromdichten und niedrigen Drücken oft beobachtet wurde und noch nicht erklärt werden konnte.

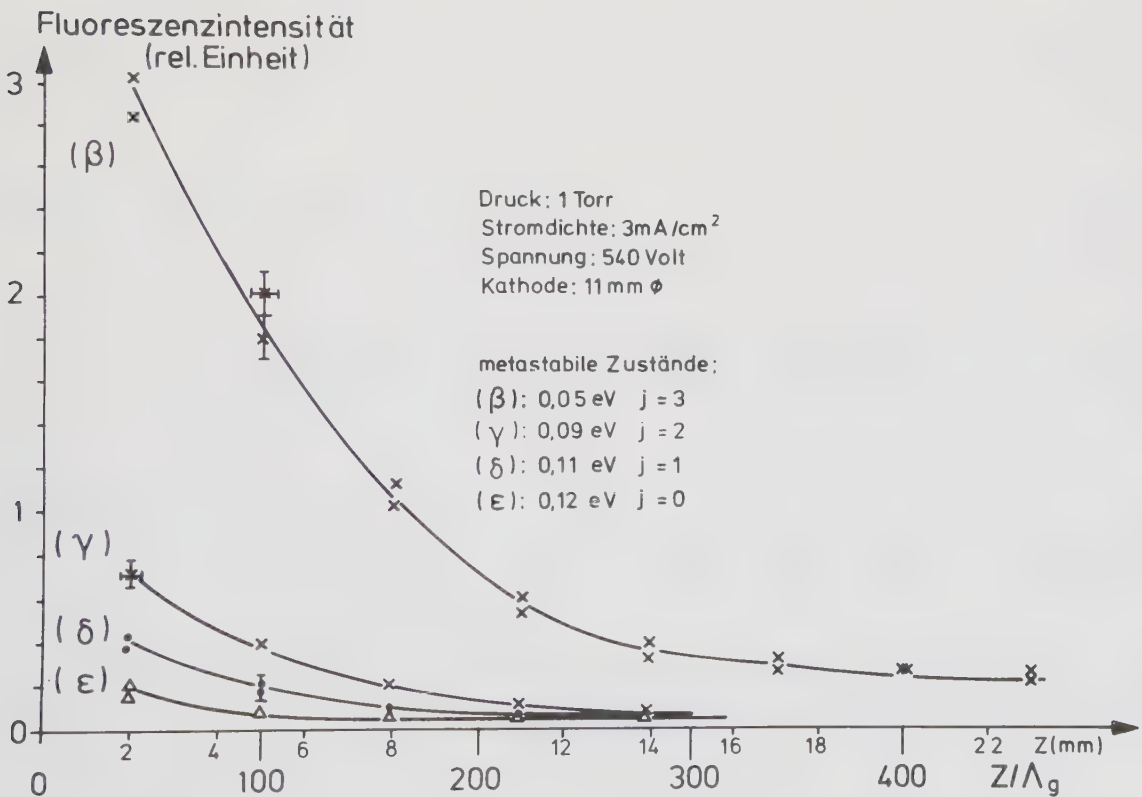
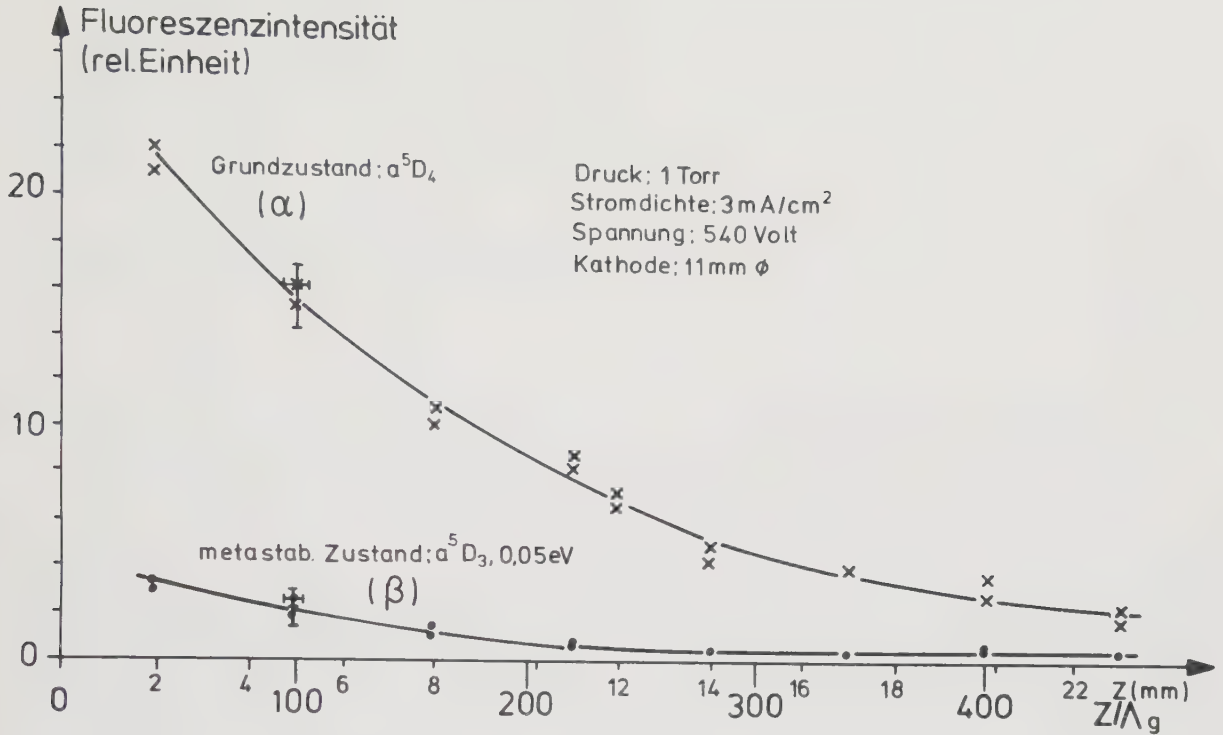


Abb. 4.2.9

Dichteprofil der verschiedenen Niveaus des Eisengrundzustandes in einer Eisen-Argon-Glimmentladung. Die Absolutdichte des Grundzustandes (n_α) beträgt für $Z = 2 \text{ mm}$ etwa $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

Die Abbildungen 4.2.9 verdeutlichen den Bewegungsvorgang bei hohen Drücken, wobei der Dichteabfall schon nach einigen mm vor der Kathode einsetzt. Im unteren Bild, wo nur die metastabilen Zustände dargestellt sind, sehen wir, daß nach einigen hundert mittleren freien Weglängen auch die Zustände höherer Energie ausgelöscht werden. Aus diesen beiden Bildern werden wir im Abschnitt 4.3 die Temperatur der Entladung entnehmen.

Der Einfluß der Besetzung der Feinstruktur des Grundzustandes auf die Bestimmung der Gesamtdichte der kathodenzerstäubten Atome kann durch die Messung der relativen Besetzungsdichten folgenderweise abgeschätzt werden:

Indizieren wir zunächst die unteren Zustände des Eisenspektrums mit den griechischen Buchstaben $\alpha, \beta \dots$ und die oberen Zustände mit den lateinischen, so kennzeichnet z.B. I_{kl}^β die Fluoreszenzintensität des gemessenen Überganges $k \rightarrow l$, die durch das optische Pumpen des unteren Zustandes β erzeugt worden ist. Durch Anwendung der Gl. (4.1.12) erhalten wir das Verhältnis zwischen den Besetzungsdichten der metastabilen Zustände und denen des Grundniveaus.

Aus der Gl. (4.1.12) ergibt sich für die Auswertung der Fluoreszenzsignale:

$$(4.2.7) \quad I_{kl}^\beta = \frac{\Omega}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{kl}} \frac{A_{kl} \cdot l}{\sum_p A_{kp}} n_\beta = C \frac{A_{kl}}{\lambda_{kl} \sum_p A_{kp}} n_\beta$$

wo C eine Konstante für alle Messungen mit demselben Anregungs- und Nachweissystem bezeichnet.

Die Intensität des Grundzustandes nach Gl. (4.2.7) erhält man aus:

$$I_{ij}^\alpha = C \cdot \frac{A_{ij}}{\lambda_{ij} \sum_p A_{ip}} n_\alpha$$

und das Dichteverhältnis ergibt sich aus $I_{kl}^{\beta} / I_{ij}^{\alpha}$ zu:

$$(4.2.8) \quad \frac{n_{\beta}}{n_{\alpha}} = \frac{\lambda_{kl}}{\lambda_{ij}} \frac{A_k}{A_{ij}} \frac{\sum_p A_{ip}}{\sum_p A_{kp}} \left(\frac{I_{kl}^{\beta}}{I_{ij}^{\alpha}} \right) = 1,69 \frac{I_{kl}^{\beta}}{I_{ij}^{\alpha}}$$

in ähnlicher Weise erhält man:

$$b) \quad \frac{n_{\gamma}}{n_{\alpha}} = 1,75 \frac{I_{mn}^{\gamma}}{I_{ij}^{\alpha}} \quad c) \quad \frac{n_{\delta}}{n_{\alpha}} = 1,83 \frac{I_{kl}^{\delta}}{I_{ij}^{\alpha}}$$

$$d) \quad \frac{n_{\epsilon}}{n_{\alpha}} = 2,85 \frac{I_{mn}^{\epsilon}}{I_{ij}^{\alpha}}$$

Während für die beschriebenen Messungen eine Korrektur für die spektrale Empfindlichkeit der Durchlässigkeit der Meßanordnung nicht notwendig war, war für das nächst höhere metastabile Niveau, a^5F_5 , von 0,86 eV, die Berücksichtigung dieser Korrektur unbedingt erforderlich. Dazu wurde die spektrale Durchlässigkeit des Nachweissystems für die 2.522,8 Å-Linie des Überganges $x^5D_4 \rightarrow a^5D_4$ gemessen (Tabelle 1 und Abb. 4.2.10).

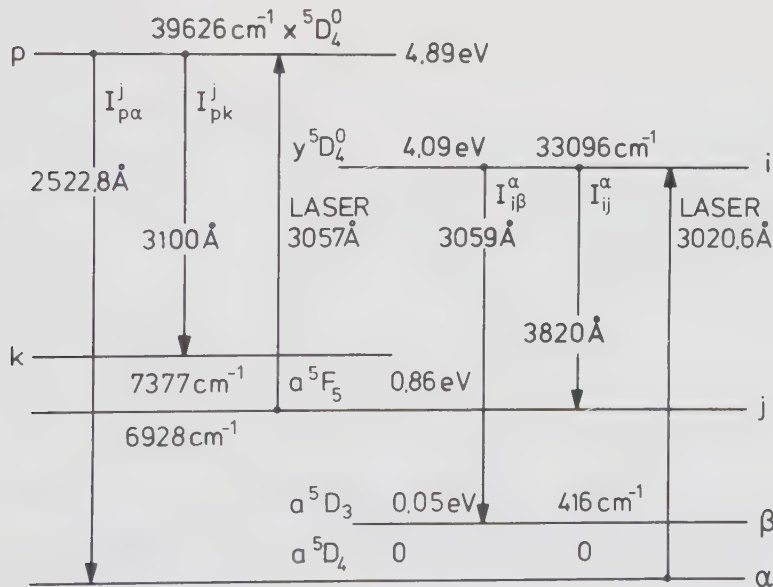


Abb. 4.2.10

Übergänge, die zur Messung der Durchlässigkeit des Nachweissystems bei 2522,8 Å dienen

Aus zwei unabhängigen Messungen, Abb. 4.2.12, erhalten wir die Durchlässigkeit der Meßanordnung. Zuerst wurde der Laser auf die Resonanzlinie von $3020,64 \text{ \AA}$ abgestimmt und die Signale der entsprechenden Übergänge von $3059,08 \text{ \AA}$ und $3820,42 \text{ \AA}$ gemessen. Danach, bei der Abstimmung des Lasers auf die $3057,4 \text{ \AA}$ -Linie des Überganges $j \rightarrow p$ und Messung der Fluoreszenzen der $2522,8 \text{ \AA}$ und $3099,9 \text{ \AA}$ Linien, konnte man das Durchlässigkeitsverhältnis berechnen. Nach dieser Methode erhielten wir folgendes Durchlässigkeitsverhältnis:

$D(3820,4 \text{ \AA})/D(2522,8 \text{ \AA}) = 2,56$, wobei $D(\lambda_{ij})$ die Durchlässigkeit der Meßanordnung für die Wellenlänge λ_{ij} bezeichnet.

Aus dieser Berechnung erhielten wir für das Verhältnis der Besetzungsdichten im metastabilen Zustand von $0,86 \text{ eV}$ zum Grundzustand folgende Beziehung:

$$(4.2.9) \quad \frac{n_j}{n_\alpha} = \frac{D(\lambda_{ij})}{D(\lambda_{p\alpha})} \cdot \frac{\lambda_{p\alpha} A_{ij} \sum_s A_{ps} I_{p\alpha}^j}{\lambda_{ij} A_{p\alpha} \sum_m A_{im} I_{ij}^\alpha} = 1,79 \frac{I_{p\alpha}^j}{I_{ij}^\alpha}$$

Der Verlauf der Besetzungsdichte des $0,86 \text{ eV}$, a^5F_5 Niveaus, zusammen mit dem Grundzustandsverlauf, wird, unter Berücksichtigung der Gl. (4.2.9), in Abb. 4.2.11 bis 4.2.12 dargestellt.

Aus den Gleichungen (4.2.8) und (4.2.9) erhalten wir die Gesamtdichte der neutralen Atome, die im Kathodenzerstäubungsprozeß entstanden sind. (Höher liegende metastabile Zustände sind praktisch unbesetzt.)

$$(4.2.10) \quad n_T = n_\alpha + n_\beta + \dots = n_\alpha \left(1 + \frac{n_\beta}{n_\alpha} + \frac{n_\gamma}{n_\alpha} + \dots\right)$$

Aus dieser Gleichung können wir durch Einsetzen der gemessenen Intensitäten, die den Besetzungsdichten entsprechen (Gln. 4.2.8), die Gesamtdichte in einem Ort (für ein bestimmtes Z/Λ_g) in Abhängigkeit des Druckes bestimmen. Für den ersten Meßpunkt (Abb. 4.2.8, $p = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$) erhält man: $n_T = 3,32 n_\alpha$ und für den letzten Meßpunkt ($Z/\Lambda_g = 18$) derselben Abbildung ergibt sich $n_T = 2,62 n_\alpha$. Der Anteil der metastabilen Zustände an der

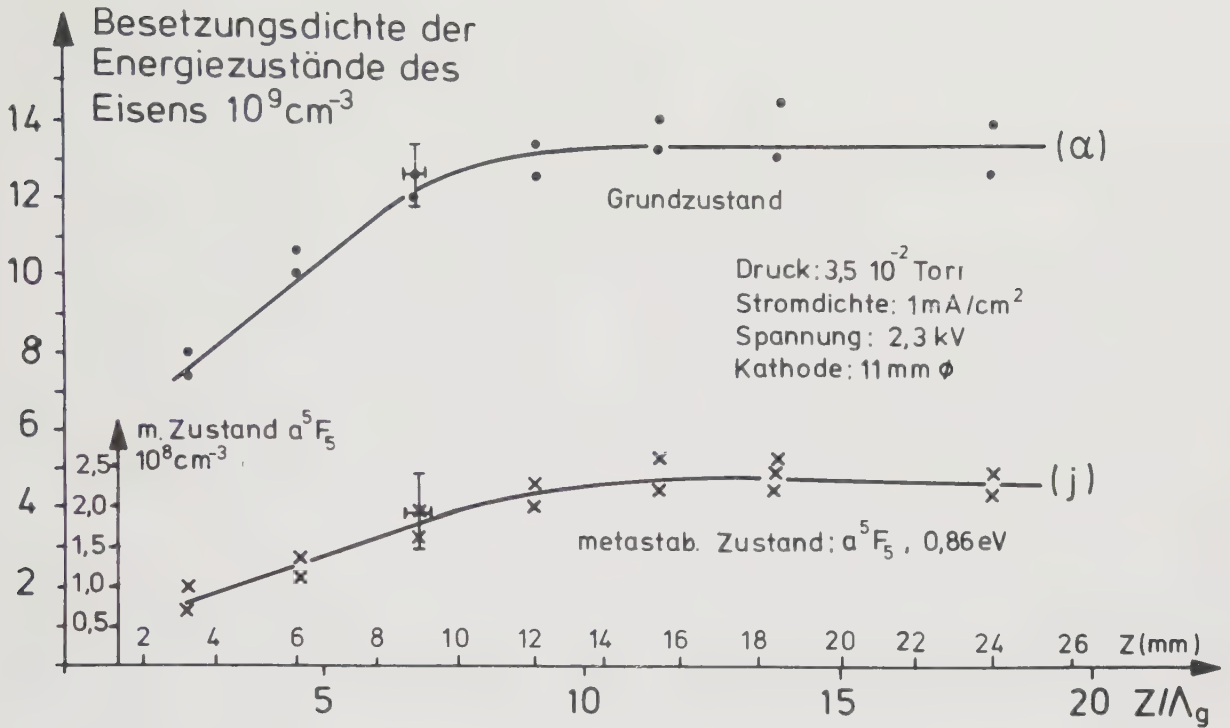


Abb. 4.2.11

Dichteprofil der zerstäubten Eisenatome einer Argon-Glimmentladung ($p = 3,5 \cdot 10^{-2}$ Torr) für den Grundzustand a^5D_4 und den metastabilen Zustand a^5F_5 mit 0,86 eV Anregungsenergie

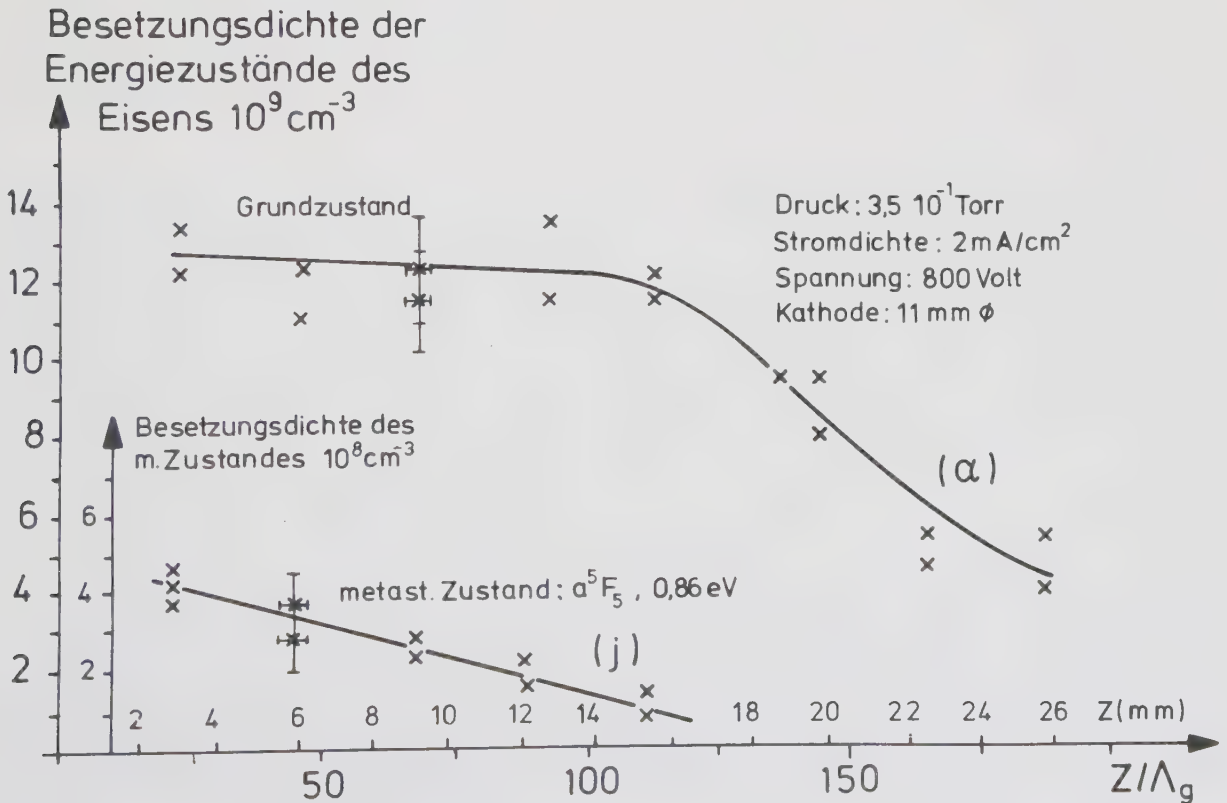


Abb. 4.2.12

Dichteprofil der zerstäubten Eisenatome einer Argon-Glimmentladung ($p = 3,5 \cdot 10^{-1}$ Torr) für den Grundzustand a^5D_4 und den metastabilen Zustand a^5F_5 mit 0,86 eV Anregungsenergie

Gesamtdichte für $Z/\Lambda_g = 2,3$ (erster Meßpunkt) beträgt 71 % und im letzten Meßpunkt 62 %. Dieser kleine Unterschied zeigt, daß die metastabilen Zustände in diesem Druckbereich nur gering mit den Gasatomen wechselwirken. Bei höheren Drücken ($p = 1$ Torr) zeigen die Messungen einen rapiden Zerfall dieser Zustände mit wachsendem Kathodenabstand. Das 0,86 eV Niveau (a^5F_5) zeigt einen ähnlichen Dichteverlauf im niedrigen Druckbereich ($p = 3,5 \cdot 10^{-2}$ Torr), aber es ist relativ zum a^5D_4 Niveau der Feinstruktur des Grundzustandes, etwa um einen Faktor 50 geringer besetzt. In höheren Druckbereichen, nach ca. 100 mittleren freien Weglängen, wird praktisch dieses Niveau entleert (Abb. 4.2.12).

4.2.5 Besetzungsdichten der Feinstruktur des Eisengrundzustandes bei Zerstäubung durch 5 kV Argonionen

An einer UHV (Ultrahochvakuum)-Anlage, die bis zu 400°C ausheizbar ist und bis zu einem Enddruck von etwa 10^{-10} Torr evakuiert werden kann, wurden die Experimente zur Bestimmung der Besetzungsdichten der metastabilen Energiezustände des zerstäubten Eisens weitergeführt. In diese Anlage wurde ein Target aus dem gleichen Material eingebaut, das in den vorigen Experimenten als Kathode benutzt wurde. Zur Zerstäubung wurde eine Argonionen-Kathode benutzt, die auch zur Oberflächenreinigung eingesetzt werden kann.

Die Ionenstromdichte beträgt etwa $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei 5 kV auf einem Brennfleck von etwa 2 bis 3 mm Durchmesser im Abstand von 5 cm. Der benötigte Argongasdruck für den Betrieb der Kanone beträgt etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Torr, die zerstäubten Eisenatome haben bei diesem Druck eine mittlere freie Weglänge von etwa 100 cm. Der große Vorteil der Messungen unter diesen Bedingungen liegt darin, daß die gemessenen Besetzungsdichten in den verschiedenen metastabilen Niveaus die ursprüngliche, nicht durch Stöße verfälschte Besetzungsverteilung liefern. Der Einfluß von Oxidation, Temperatur, Ionenstrom, Beschußzeit etc. auf die Besetzungsdichte der verschiedenen Zustände kann mit dem Farbstofflaser durch Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht werden. Bevor die Untersuchungen stattfanden, wurde vor jeder Messung die Oberfläche

des Targets mit dem Rasterbetrieb der Ionenkanone gesäubert, d.h. die Oxidschichten am Meßort entfernt.

Alle spektroskopischen Messungen wurden in ähnlicher Weise wie im vorigen Abschnitt beschrieben, durchgeführt. Die in der Tabelle 1 dargestellten Übergänge wurden für diese Versuchsreihe erneut gemessen. Diese Messungen, ausgewertet wie im Abschnitt 4.1.3 beschrieben, sind zusammen mit den im Abschnitt 4.2.4 erhaltenen Ergebnissen aus der Glimmentladung in Abb. 4.2.13 dargestellt. Dies zeigt, daß im niedrigen Druckbereich, $p = 3,5 \cdot 10^{-2}$ Torr, die Besetzungszahl der a^5D Energieniveaus etwa den statistischen Gewichten proportional ist, so daß nicht nur in der Kathodennähe, sondern auch noch etwa nach 15 mittleren freien Weglängen (24 mm) dieses Besetzungsverhältnis erhalten ist.

Die Messungen an rostfreiem Stahl (V_2A Stahl) und Eisen in der UHV-Kammer zeigten jedoch bei den $J = 3,2$ und 1 Niveaus Besetzungsdichten, die wesentlich geringer waren als die in der Glimmentladung gemessenen. Es traten Abweichungen von mehr als einem Faktor 2 auf, die durch Meßfehler nicht erklärbar sind. Bevor wir im Abschnitt 5.2 eine Diskussion dieses Effektes durchführen, wollen wir hier kurz abschätzen, ob Verunreinigungen der Oberfläche für diesen Effekt verantwortlich sein können.

Eine Abschätzung der Zeit τ_z , die zur Zerstäubung einer monoatomaren Schicht benötigt wird, errechnet sich aus der Zahl der Atome pro Flächeneinheit in der Schichtdicke d (monoatomare Schicht) und dem Fluß der zerstäubten Atome $S(E)j/e$, wobei $S(E)$ die Zerstäubungsausbeute und j die Stromdichte der Ionenkanone sind;

$$\tau_z = \frac{N_0 \rho_{Fe} d / M}{S(E) \cdot j / e}$$

wobei N_0 die Avogadro'sche Zahl ($N_0 = 6,06 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), ρ_{Fe} die Festkörperdichte des Targetmetalls und M das Molgewicht bezeichnen. Durch Einsetzen entsprechender Zahlenwerte erhält man:

$$\tau_z = 0,3 \text{ s} \quad (j = 200 \text{ } \mu\text{A/cm}^2 = 1,26 \cdot 10^{15} \text{ Ionen/cm}^2 \cdot \text{s}; \\ \rho_{Fe} = 7,9 \text{ g/cm}^3; M = 56; S = 5; d = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm})$$

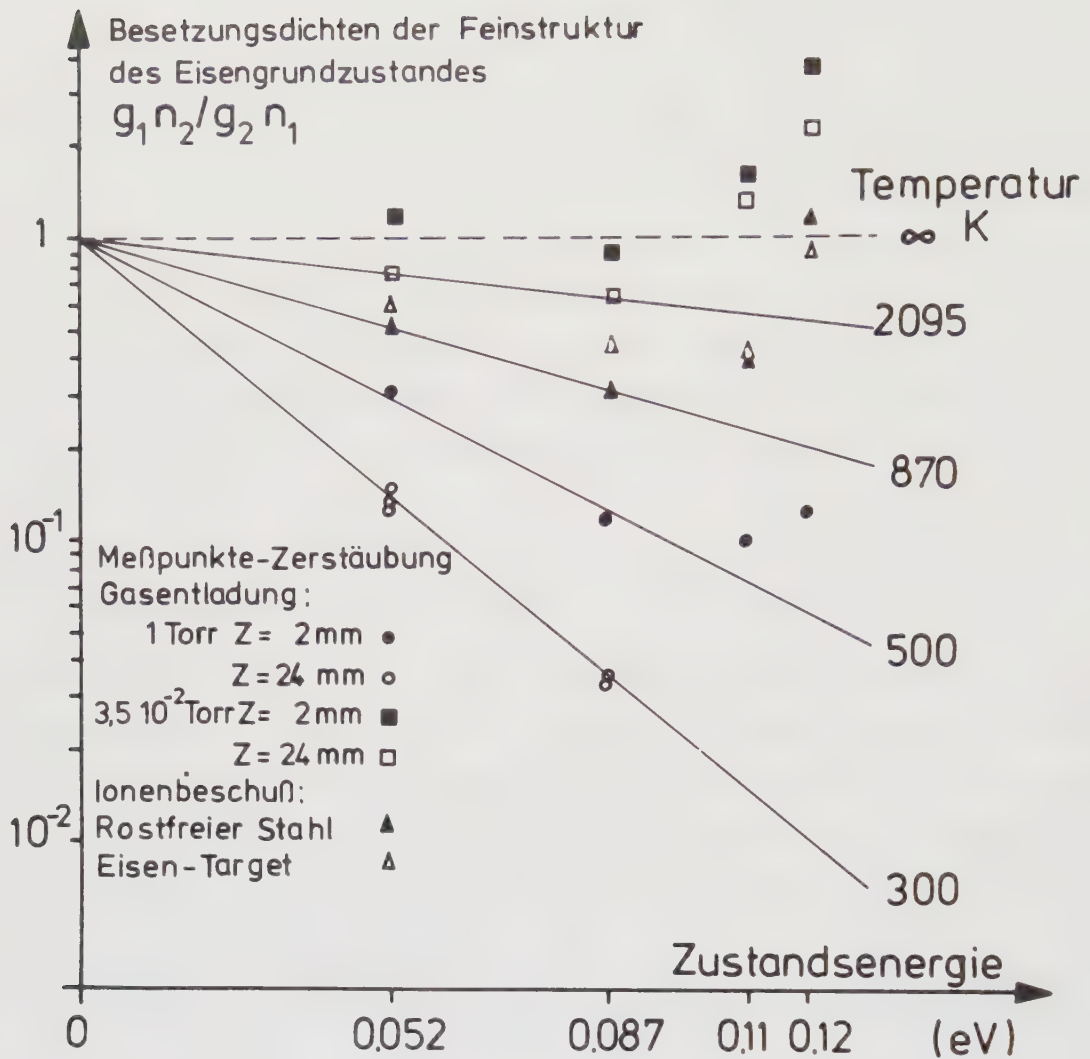


Abb. 4.2.13 Besetzungsdichten der metastabilen Zustände a^5D des Eisengrundzustandes

Aus dieser Abschätzung schließt man, daß ca. 200 atomare Schichten pro Minute zerstäubt werden.

Bei einem Restgasdruck p_g in der Vakuumkammer erhält man für den Teilchenfluß des Restgases auf das Target folgenden Ausdruck:

$$j_g = \frac{1}{4} n_g \bar{v}_g = p_g (2\pi m_g k T_g)^{-1/2}$$

wobei m_g die Atom-Masse des Gases, k die Boltzmann-Konstante und T_g die Gastemperatur bedeuten.

Aus der Literatur (z.B. /66/ und /67/ können wir die Zahl der Gasatome pro Flächeneinheit, die eine monomolekulare Schicht bilden, entnehmen. Für CO , O_2 , Ar , N_2 ist diese Zahl etwa $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ /66/. So erhält man folgenden Ausdruck für die Oberflächen-Bedeckungszeit: ($\gamma_s \cong$ Sticking Faktor)

$$\tau_B = \frac{8 \cdot 10^{14}}{\gamma_s p_g} (2 \pi m_g k T_g)^{1/2} = 2,27 \cdot 10^{-8} \frac{(M T_g)^{1/2}}{\gamma_s p_g}$$

Für $p_g = 10^{-8}$ Torr, $M = 32$ (Sauerstoff), $T = 300^\circ \text{ K}$ und $\gamma_s = 1$ (ungünstigster Fall) ergibt sich:

$$\tau_B = 223 \text{ s} \approx 4 \text{ Minuten.}$$

Damit ergibt sich, daß die Wiederbedeckungszeit wenigstens 700 mal größer ist als die Zerstäubungszeit einer monoatomaren Schicht, und somit kann die Wiederbedeckung während der Zerstäubung vernachlässigt werden.

4.3 Ergebnisse aus den Besetzungsverhältnissen der Feinstruktur des Eisengrundzustandes

4.3.1 Bestimmung der Gastemperatur

Nach Verlassen der Kathode stoßen bei hohem Druck die Eisenatome mit dem Entladungsgas so häufig zusammen, daß man erwarten kann, daß deren kinetische Energie bald der Gastemperatur entspricht. Sind nun auch die Stöße für Anregung und Auslöschung angeregter metastabiler Zustände des Grundzustandes genügend hoch, so sollte man daraus die Gastemperatur bestimmen können. Die Temperatur wurde nach der Boltzmann'schen Formel für die Besetzungsverteilung mit $T = T_g$ berechnet.

$$(4.3.1) \quad n_m/n_0 = (g_m/g_0) e^{-E_m/kT_g}$$

(n_m = Zahl der im m -ten Zustand der Feinstruktur des Grundzustandes thermisch angeregten Teilchendichte, n_0 = Dichte der Atome im Grundzustand, $g = 2J+1$ statistisches Gewicht und $E_m \cong$

Anregungsenergie für den m -ten Zustand).

Praktisch alle Anregungszustände $\beta, \gamma, \dots$ ergaben in diesem Druckbereich (in den Grenzen der Meßfehler) ähnliche Temperaturen, die der gaskinetischen Temperatur gleich gesetzt wurden, da sie sich für große Werte von Z der Zimmertemperatur näherten.

Experimentell wurde erwartungsgemäß beobachtet, daß sich im hohen Druckbereich (1 Torr) die Besetzungsdichten der Grundniveau-Multiplets entsprechend der Boltzmann'schen Energieverteilung befanden. Die Auswertung der Fluoreszenzsignale für die Besetzungsverhältnisse nach den Gln. (4.2.8) ergab für die Messungen der Abb. 4.2.9 (1 Torr) den in Abb. 4.3.1 dargestellten Temperaturverlauf.

Abb. 4.3.1 zeigt, daß in der Nähe der Kathode eine höhere Temperatur (ca. 500 °K) herrscht, als nach ca. 10 mm, wo die Auswertung Zimmertemperatur ergab. Die Messung der Zimmertemperatur in der Säule der Glimmentladung führte dazu, daß bei hohen Drücken ($p \geq 1$ Torr) durch diese Methode die Gastemperatur gemessen werden kann.

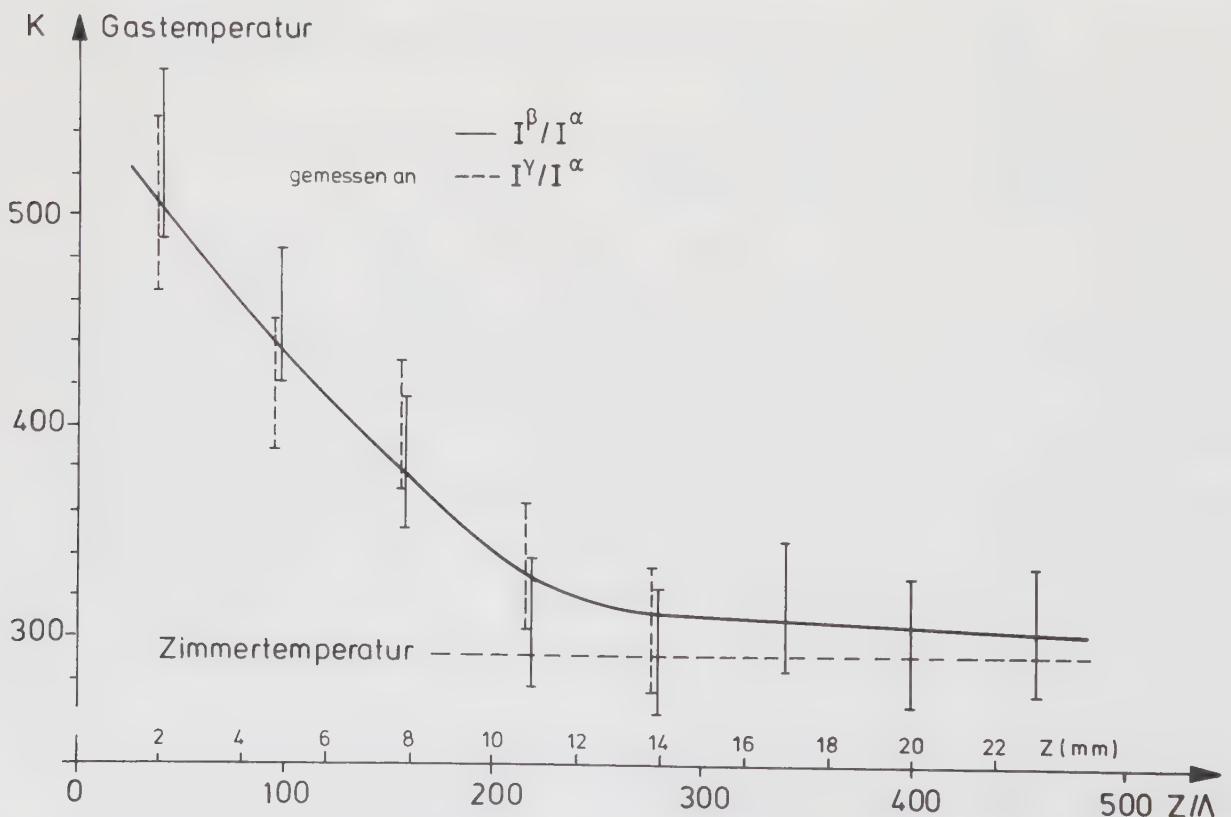


Abb. 4.3.1

Temperaturprofil des Entladungsgases aus den Fluoreszenzmessungen der Abb. 4.2.9 ($p = 1$ Torr, $j = 3 \text{ mA/cm}^2$)

Meßgenauigkeit und relative Fehler der Temperaturmessung lassen sich aus der Gl. (4.3.1) abschätzen. Für einen relativen Fehler in der Bestimmung des Dichteverhältnisses, entweder durch die eingeschränkte Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeit oder durch mangelnde Statistik in den Messungen, errechnet sich ein relativer Temperaturfehler $\Delta T/T$ nach:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{kT}{E_m} \frac{\Delta\left(\frac{n_m}{n_o}\right)}{\left(\frac{n_m}{n_o}\right)}$$

Ein relativer Fehler von 30 % in den Besetzungsverhältnissen ergibt für $T = 300$ K einen relativen Fehler von ca. 15 % für $E_m = 0,05$ eV (Energieabstand zwischen dem Grundzustand und dem ersten darüberliegenden Niveau a^5D_3). Aus diesem Ausdruck sehen wir auch, daß größere kT/E_m Verhältnisse zu größeren Fehlern führen können.

4.3.2 Abschätzung von Wirkungsquerschnitten

Die Ergebnisse, die zur Gastemperaturbestimmung geführt haben, lassen auch eine grobe Abschätzung der Wechselwirkungsquerschnitte für die Anregung des Eisens von $J = 4$ nach $J = 3$ der a^5D Niveaus durch Argon Stöße zu.

Durch den Vergleich der Diffusionszeit mit der Stoßzeit erhält man im thermalisierten Falle (hoher Druck) eine untere Grenze für den Stoßquerschnitt für thermische Anregung des metastabilen Niveaus. Bei niedrigem Druck sind die Teilchen nicht thermalisiert, dies bedeutet, daß in diesem Druckbereich (nach einigen mittleren freien Weglängen des Entladungsgases) die Stoßquerschnitte zu klein sind. Dadurch wird die obere Grenze dieses Stoßquerschnittes abgeschätzt.

Die Driftgeschwindigkeit erhält man aus der Gl. (4.2.3) für $Z \gg \lambda$ und aus dem Teilchenstrom aus der Kathode, j_K , nach:

$$(4.3.2) \quad j_K = - D_0 \frac{\partial n}{\partial z} = n v_D(z)$$

wobei $n(z)$ aus Gl. (4.2.3) entnommen werden soll und $D_0 = \frac{\bar{v} \Lambda_{12}}{3}$ den Diffusionskoeffizienten im thermischen Bereich kennzeichnet.

Aus den Gln. (4.2.3) und (4.3.2) ergibt sich unter der Annahme $z \gg \ell$ für die Driftgeschwindigkeit $v_D(z)$ folgender Ausdruck:

$$(4.3.3) \quad v_D(z) = \frac{j_k(z)}{n(z)} = \frac{A \cdot \Lambda_{12} \bar{v}}{3R} \operatorname{ctgh} \left[\frac{A}{R} (d-z) \right]$$

Die Stoßrate Z_{om} der Wechselwirkung der metastabilen Feinstrukturzustände mit dem Entladungsgas erhält man aus:

$$(4.3.4) \quad Z_{om} = n_g \langle \sigma_{om} v \rangle \approx n_g \bar{v} \bar{\sigma}_{om}$$

Die entsprechende Stoßzeit τ_{st} muß, da die Thermalisierung nach einem Abstand L vor der Kathode stattgefunden hat, kleiner sein als die Zeit, die die Atome zum Erreichen der Meßstelle L brauchten. Sei τ_M diese Zeit, dann ergibt sich nach dieser Bedingung:

$$(4.3.5) \quad \tau_{st} < \tau_M$$

Aus den Gln. (4.3.3) und (4.3.4) erhalten wir für die Bedingung (4.3.5) folgende untere Grenze für $\bar{\sigma}_{om}$:

$$(4.3.6) \quad \bar{\sigma}_{om} > \frac{A \Lambda_{12}}{3 n_g L_1 R}$$

wobei A die erste Nullstelle der Besselfunktion $J_0(r) = 0$ ($A = 2,4$), Λ_{12} die mittlere freie Weglänge für elastische Zusammenstöße, R der effektive Radius, bestimmt durch Anpassung der Gl. (4.2.3) an die Meßergebnisse (Ergebnis der Diffusionsgleichung) und n_g die Gasdichte der Entladung bedeuten. Im Niederdruckbereich sind die Atome nicht thermalisiert, auch nicht nach ca. 20 freien Weglängen, so daß die Ungleichung (4.3.6) für diesen Fall in der entgegengesetzten Richtung gelten muß. Aus dieser Bedingung erhält man die obere Grenze für den Wirkungsquerschnitt nach:

$$(4.3.7) \quad \bar{\sigma}_{om} < \frac{A \Lambda_{12}}{3 n_g L_2 R}$$

Die Zahlenwerte für den ersten Fall (Gl. 4.3.6) sind folgende:
 $n_g = 1,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ($p = 1 \text{ Torr}$, $T = 500^\circ \text{ K}$); $R/\Lambda_{12} = 162,8$,
 $L_1 = 0,2 \text{ cm}$ (entnommen aus der Anpassung der Meßpunkte an die
 Diffusionsgleichung (erster Meßpunkt Abb. 4.2.9); danach ergibt
 sich:

$$\bar{\sigma}_{om} > 5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

Die obere Grenze für den niedrigen Druckbereich nach Gl. (4.3.7)
 für: $n_g = 6,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ($3,5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$ und 500° K); $d/\Lambda_{12} = 148$,
 $\frac{R}{\Lambda_{12}} = 19$; $L_2 = 2,4 \text{ cm}$ (letzter Meßpunkt Abb. 4.2.8) ergibt:

$$\bar{\sigma}_{om} < 10^{-17} \text{ cm}^2$$

Diese Abschätzung soll zur Darstellung der Größenordnung der
 Stoßquerschnitte für die Anregung der Feinstruktur des Grund-
 zustandes dienen. Die angepaßten Größen R/Λ_{12} kommen, wie er-
 wähnt, aus der besten Anpassung der Gl. (4.2.3) an die Messungen.

Stoßquerschnitte für die Anregungen der Feinstruktur-niveaus
 des Eisens im Falle des Argons oder anderer Edelgase sind nicht
 bekannt. Massey & Burhop /68/ stellten einige Querschnitte für
 die Anregung der Feinstruktur der Alkalimetalle durch Zusammen-
 stoß mit Edelgasen dar und zeigten, daß z.B. im Falle Na-Ar
 diese Querschnitte ca. $65 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ und im Falle Cs-Ar $5,2 \cdot 10^{-20}$
 cm^2 betragen. Dies sind die Querschnitte für die Anregung der
 Übergänge zwischen den $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ Zuständen. Deren energie-
 tischer Abstand beträgt im ersten Fall (Na) $0,0021 \text{ eV}$ und im
 zweiten Fall (Cs) $0,0687 \text{ eV}$. Zum Vergleich: Eisen: $0,052 \text{ eV}$.
 Man sieht, daß diese Werte um einige Größenordnungen streuen.

5. DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND SCHLUßFOLGERUNGEN

5.1 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Bevor die Ergebnisse diskutiert werden, wollen wir einige Überlegungen zur Nachweisgrenze der Fluoreszenz-Spektroskopie machen.

Um die Nachweisgrenze abschätzen zu können, müssen wir die Zahl der Fluoreszenz-Photonen φ_F , die pro Volumeneinheit durch einen Laserpuls der Dauer τ (Rechteckprofil angenommen) erzeugt werden, bestimmen. Für einige Fälle muß auch der Einfluß des Dopplereffekts berücksichtigt werden.

Es wird gezeigt, daß im Fall der Sättigung $I_L > I_s$ der Einfluß von Laserintensität, Pulsform und Bandbreite in der Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit nicht berücksichtigt werden muß. In unseren Messungen, wie z.B. im Atomstrahlofen oder in der Glimmentladung, ist die Laserbandbreite viel größer als die Linienbreite der absorbierenden Atome. Andere Experimente, wie z.B. die Ionenzerstäubung unter UHV-Bedingungen, können jedoch Atome erzeugen, deren Geschwindigkeitsverteilung in der Meßrichtung aus einem inhomogenen Absorptionsprofil (durch Dopplereffekt) besteht, dessen spektrale Breite größer sein könnte als die des Lasers.

Die mittlere Geschwindigkeit der zerstäubten Atome liegt etwa bei $5 \cdot 10^5$ cm/s. Falls diese Geschwindigkeit in der Meßrichtung liegt, entsteht eine Dopplerverschiebung der Resonanzlinie von $\Delta\lambda \approx 0,05 \text{ \AA}$ für $\lambda \approx 3.000 \text{ \AA}$. Da diese Verschiebung in beiden Richtungen auftritt, erhält man eine Absorptionsbreite von ca. $0,1 \text{ \AA}$. Diese spektrale Breite entspricht der unseres Lasers (im UV Gebiet), so daß ein durch den Dopplereffekt verursachter Fehler praktisch vernachlässigbar sein dürfte. Eine genaue Abschätzung der Fehler, die durch den Dopplereffekt entstehen, ist schwierig, da die Geschwindigkeitsverteilung der zerstäubten Atome als Funktion der Energie und des Einschubwinkels der Ionen nicht bekannt ist.

Die Abschätzung der Nachweisgrenze, d.h. die geringste noch nachweisbare Atomdichte durch Fluoreszenz-Spektroskopie, wird für zwei Fälle diskutiert. Im ersten Fall betrachten wir Messungen, wo keine Hintergrundstrahlung vorkommt. Im zweiten Fall diskutieren wir Messungen, wie z.B. an Tokamaks, wo der Einfluß der Plasmastrahlung berücksichtigt werden muß.

Für ein Drei-Niveau-Atomsystem (z.B. Eisen, Aluminium etc.) (im Fall der Sättigung) bei einer Laserpulsdauer $\tau > \tau_2$ ($\tau_2 \equiv$ Lebensdauer für spontane Emission des oberen Niveaus) ergibt sich

$$(5.1.1) \quad \varphi_F = \frac{A_{23}}{\sum_m A_{2m}} n_0$$

wobei n_0 die Teilchendichte im Grundzustand, A_{23} die Übergangswahrscheinlichkeit der beobachteten Fluoreszenzlinie, $\sum_m A_{2m}$ die Summe aller Übergangswahrscheinlichkeiten des oberen Niveaus mit Ausnahme der eingestrahltten Wellenlänge bedeuten.

Diese Gleichung ist unabhängig von der Laserpulsdauer und von der Laserintensität, so daß Schwankungen des Lasers wenig Einfluß auf die Fluoreszenzintensität haben.

Für den ersten Fall ist die Nachweisgrenze etwa dann erreicht, wenn nur noch ein Photoelektron während der Meßdauer des Fluoreszenzimpulses erzeugt wird. (Wir betrachten als Photodetektor einen Photovervielfacher.) In praktischen Fällen sollten wenigstens 10 bis 100 Photoelektronen während der Meßdauer ausgelöst werden, um den von der Statistik der Photoelektronen verursachten Meßfehler auf 30 bzw. 10 % zu begrenzen.

Die Zahl der Photoelektronen p , die an der Photokathode ausgelöst werden, erhält man durch folgenden Ausdruck:

$$(5.1.2) \quad p = \frac{\Omega}{4\pi} \eta \cdot DV \cdot \varphi_F$$

wobei Ω der Beobachtungs-Raumwinkel, D die Durchlässigkeit des Spektralfilters, η die Quantenausbeute des Detektors und $\varphi_F \cdot V$ die Photonenzahl aus dem Streuvolumen V bezeichnen.

Nach der Gl. (5.1.1) läßt sich die geringste nachweisbare Atomdichte für eine bestimmte Fehlergrenze berechnen. Für eine vorgegebene Photonenelektronenzahl p erhält man:

$$(5.1.3) \quad n_0 = \frac{\sum_m A_{2m}}{A_{23}} \left(\frac{p}{\frac{\Omega}{4\pi} \eta D V} \right)$$

Als Anwendung dieser Gleichung werden wir die geringste Atomdichte in unserem Experiment (Abschnitt 4.2.5) abschätzen. Die Messungen wurden unter einem Raumwinkel $\Omega \approx 0,012$ sr und in einem Streuvolumen von $V = 0,16 \times 0,5 = 0,064 \text{ cm}^3$ durchgeführt. Die Durchlässigkeit des Monochromators, der Spiegel etc. betrug etwa 0,3, die Quantenausbeute für die Fluoreszenzwellenlänge (3800 Å) etwa 0,1. Aus der Gl. (5.1.3) erhält man mit $p = 100$ (10 % Meßgenauigkeit) für die geringste noch nachweisbare Eisendichte im Grundzustand:

$$n_0 \approx 7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$$

Diese Genauigkeit wurde im Experiment nicht erreicht. Das liegt vermutlich an der schlechten Reproduzierbarkeit des Lasers und an der nicht völlig homogenen Ausleuchtung des Streuvolumens.

Als zweites Zahlenbeispiel wird die Nachweisgrenze von zerstäubten Eisenatomen im Grundzustand und in der Wandnähe eines Tokamaks (wie z.B. TEXTOR) abgeschätzt.

In diesem Falle müssen wir, um die Nachweisgrenze berechnen zu können, zusätzlich die Schwankung der Zahl p_{p1} der Photoelektronen, die durch das Eigenleuchten des Plasmas erzeugt werden, mit der Zahl p_F der durch Fluoreszenz erzeugten Photoelektronen vergleichen. Die Nachweisgrenze ist erreicht, wenn $p_F / \sqrt{p_{p1}} = 1$ (Signal = Rauschen) ist. Eine Meßgenauigkeit von g % des Fluoreszenzsignals mit Berücksichtigung der Hintergrundstrahlung erfordert: $\sqrt{p_{p1}} / p_F = g$. Da die Fluoreszenzphotonen

mit etwa 30 % Meßgenauigkeit nachgewiesen werden sollen, beträgt $p_F \approx 10$. Für $g = 30\%$ erhält man eine Photoelektronenzahl von $p_{p1} \approx 10$. Nach der Gleichung 5.1.3 wird die entsprechende Teilchendichte bestimmt und ergibt

$$n_0 = 3,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$$

Hier wurden folgende Annahmen gemacht (Anhang 3) : $p_F = 10$, $V = 18 \text{ cm}^3$, $\Omega = 8 \cdot 10^{-4} \text{ sr}$, $D = 0,3$, $\eta = 0,1$ und $\frac{\sum_m \bar{A}_{2m}}{A_{23}} = 1,23$.

Diese Eisendichte (im Grundzustand) kann mit 30 % Meßgenauigkeit nachgewiesen werden, falls die Photoelektronenzahl vom Eigenleuchten des Plasmas $p_{p1} \leq 10$ ist. Um diese Photoelektronenzahl bestimmen zu können, betrachten wir zwei Prozesse, die für das Eigenleuchten des Plasmas verantwortlich sind;

a) Bremsstrahlung und b) Strahlung durch Elektronenanregung.

a) Bremsstrahlung

Den Emissionskoeffizienten für die Bremsstrahlung erhält man (nach Kunze /69/) aus folgendem Ausdruck:

$$(5.1.4) \quad \epsilon_\lambda \Delta\lambda = 1,9 \cdot 10^{-28} n_e n_i Z^2 \bar{g} \lambda^{-2} (kT_e)^{-1/2} e^{-\frac{12395}{\lambda kT_e}} \Delta\lambda \left[\frac{W}{cm} \right]$$

wobei n_e , n_i die Elektronendichte bzw. Ionendichte in cm^{-3} , kT_e die Elektronentemperatur in eV, λ die beobachtete Wellenlänge in Å und $\bar{g}$ der mittlere Gauntfaktor für die Bremsstrahlung sind.

Die Photoelektronenzahl aus diesem Prozess für $n_e = n_i = 210^{13}$, $kT_e = 1 \text{ keV}$, $\lambda = 3820 \text{ Å}$, $\bar{g} = 3,5$, $Z = 2$, $\Delta\lambda = 2,5 \text{ Å}$, $\tau = 0,5 \mu\text{s}$, $\Omega = 8 \cdot 10^{-4} \text{ sr}$, $\eta = 0,1$, $D = 0,3$, $F = 0,3 \cdot 15 \text{ cm}^2$ und $\ell = 100 \text{ cm}$ erhält man aus:

$$(5.1.5) \quad p_B = \frac{\Omega}{4\pi} \eta D \left(\frac{\lambda}{hc} \epsilon_\lambda \Delta\lambda \tau \right) \ell F; \text{ und es ergibt sich } p_B = 5,6 \text{ Photoelektronen}$$

Diese Photoelektronenzahl ist gegen $p_{p1} = 10$ nicht vernachlässigbar.

b) Elektronenanregung

Die Zahl der Photonen φ_E , die pro Volumen-Einheit durch Elektronenanregung der zerstäubten Atome erzeugt werden und einen zusätzlichen Beitrag zur Hintergrundstrahlung liefern, erhält man (nach Elton /70/) aus folgender Gleichung:

$$(5.1.6) \quad \varphi_E = \langle \sigma v \rangle_{ij} n_e n_0 \tau$$

$$\langle \sigma v \rangle_{ij} \approx \frac{1.6 \cdot 10^{-5} f_{ij}}{\Delta E (kT_e)^{1/2}} \bar{g} e^{-\frac{\Delta E}{kT_e}}$$

wobei n_e , kT_e die Elektronen-Dichte (in cm^{-3}) und -Temperatur (in eV) am Plasmarand; n_0 die Teilchendichte in cm^{-3} ; f_{ij} die Oszillatorenstärke des beobachteten Überganges $i \rightarrow j$; $\bar{g}$ der mittlere Gauntfaktor und ΔE die Energie der Photonen in eV bedeuten.

Aus dieser Gleichung ergibt sich für die Photoelektronenzahl p_E folgender Ausdruck:

$$(5.1.7) \quad p_E = \frac{\Omega}{4\pi} \eta^D \langle \sigma v \rangle_{ij} n_0 n_e \ell' F \tau$$

Um diese Gleichung auswerten zu können, müssen wir die effektive optische Länge ℓ' abschätzen. Diese Länge müßte etwa der Ionisationslänge entsprechen. Die Ionisationslänge L erhält man aus der Ionisationsrate $n_e \langle \sigma v \rangle_{\text{ion}}$ und aus der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}_0$ der zerstäubten Eisenatome nach folgendem Ausdruck:

$$L = \frac{\bar{v}_0}{n_e \langle \sigma v \rangle_{\text{ion}}}$$

Für $\ell' \approx 2L$ (Beiträge aus zwei gegenüberliegenden Wänden), $\bar{v}_0 = 5 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$, $kT_e = 10 \text{ eV}$ und $\langle \sigma v \rangle_{\text{ion}} \approx 9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (nach Lotz /71/) erhält man:

$$n_e \cdot \ell' \approx 1,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2$$

Die Photonenelektronenzahl aus Gl. (5.1.7) für $n_0 = 3,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $f_{ij} = 0,3$, ΔE ($\lambda = 3820 \text{ \AA}$) = 3,24 eV (Übergang $y^5D^0_4 \rightarrow a^4F_5$),

$\bar{g} = 0,2$ und mit derselben Optik (Ω, η, D) ergibt

$$p_E \approx 1,3 \text{ Photoelektronen}$$

Die Summe dieser und der vorigen Photoelektronenzahl ($p_B + p_E \approx 7$) ist kleiner als die Zahl der 10 Photoelektronen (p_{p1}), die für eine Meßgenauigkeit von 30 % notwendig sind.

Aus diesen Ergebnissen sehen wir, daß eine Teilchendichte von $3,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ mit 30 % Meßgenauigkeit im Prinzip (nach dieser Abschätzung) noch gut nachweisbar wäre. Im Prinzip kann der störende Einfluß der Eigenstrahlung noch dadurch verkleinert werden, daß der Laserpuls bei gleicher Energie verkürzt wird. Eine Grenze dafür bekommt man bei $\tau \approx \tau_2$ ($\tau_2 \hat{=}$ Lebensdauer des oberen Zustandes), d.h. eine Verbesserung um etwa eine Zehnerpotenz erscheint möglich.

Andere Beiträge, wie z.B. Photonen aus Falschlicht oder Dunkelstrom des Detektors können im Prinzip eine Teilchendichte, die nicht vorhanden ist, vortäuschen. Folgende Überlegungen zeigen jedoch, daß diese Fehlerquellen für die Dichtemessung vernachlässigbar sind.

a) Falschlicht:

Die Photonen aus unerwünschter Streuung des Laserlichtes an Wänden, optischen Komponenten usw. nehmen mit der Laserleistung proportional zu; während das Fluoreszenzlicht in die Sättigung geht. Das Falschlicht kann aber durch Spektralfilter genügend stark unterdrückt werden, falls die Fluoreszenzmessungen in einer anderen als der Laserwellenlänge durchgeführt werden, wie es in dieser Arbeit gemacht wurde.

b) Dunkelstrom:

Der Dunkelstrom und andere Rauschquellen des Photovervielfachers haben für den Pulsbetrieb für Zeiten $\Delta t \approx 0,5 \mu\text{s}$ keinen Einfluß. Nach /72/ werden nur etwa $6 \cdot 10^{-3}$ Dunkelelektronen während der

Pulsdauer von 0,5 μ s an der Photokathode des 1P28 (RCA Photovervielfachers) erzeugt. Diese Abschätzung zeigt, daß die im Tokamak erwarteten Verunreinigungsdichten von 10^5 cm^{-3} in den meisten Fällen noch gut durch Fluoreszenzspektroskopie im Pulsbetrieb gemessen werden können.

5.2 Diskussion der Ergebnisse

Wir sahen in dieser Arbeit, daß durch Anwendung eines kommerziellen Farbstofflasers in der Fluoreszenzspektroskopie nicht nur geringe Atomdichten (10^7 - 10^9 cm^{-3}) von Metallen (Fe und Al) quantitativ nachgewiesen werden können, sondern auch, daß dieses Verfahren zur Messung von Dichteprofilen und Temperaturen anwendbar ist.

Es wurde ein Eichverfahren entwickelt, daß für eine große Zahl von Metallen anwendbar ist. Wie beschrieben, besteht dieses Verfahren darin, in einem Atomstrahlofen eine bekannte Dichte herzustellen. Der austretende Metалldampffluß kann mit etwa 5% und die Dampfgeschwindigkeit mit etwa 10 % Genauigkeit bestimmt werden, so daß der Fehler in der Atomdichte des Atomstrahls kleiner als 12 % sein dürfte. Es erschien äußerst schwierig, mit spektroskopischen Verfahren eine so genaue Dichtebestimmung zu bekommen.

Was die Resonanzspektroskopie betrifft, konnte gezeigt werden, daß die spektralen und räumlichen Inhomogenitäten des Farbstofflasers die hauptsächlichen Faktoren sind, die den zeitlichen Verlauf des Fluoreszenzsignals beeinflussen. Wir sahen, daß deshalb eine genaue Übereinstimmung mit dem theoretischen Modell eines drei-Niveausystems nicht gelingen konnte. Jedoch wurde festgestellt, daß die Pulsdauer des Fluoreszenzsignales weniger als halb so lang ist wie die des Lasers. Dies bestätigte, daß das Grundniveau während des Pulses vollständig entleert wurde.

Die Fehlerquellen des Verfahrens sind zum größten Teil durch die mäßige Reproduzierbarkeit des Lasers gegeben. Die gemessenen Signale für den am stärksten besetzten Grundzustand schwankten um etwa $\pm 20 \%$, für den nur schwach besetzten a^5D_0 Zustand

(0,12 eV) $\pm$ 50 %. Eine weitere Fehlerquelle kann in den Übergangswahrscheinlichkeiten liegen. Da aber nur deren Verzweigungsverhältnisse eingehen, vernachlässigen wir diese Fehlerquelle im Vergleich zu den anderen.

Als wesentliches Ergebnis der Messungen an zerstäubten Eisenatomen kann festgehalten werden, daß die Besetzungsdichten der a^5D Niveaus grob durch die statistischen Gewichte bestimmt sind. Jedoch treten Abweichungen auf:

1. Das obere Niveau a^5D_0 ist durchweg stärker besetzt als nach den statistischen Gewichten zu erwarten wäre. Dieser Effekt ist schwer zu erklären. Es könnte seine Ursache in einem von uns noch nicht erkannten atomphysikalischen Prozeß haben, oder es liegt ein systematischer Meßfehler vor. Der letztere Grund scheint der nächstliegende zu sein, da im a^5D_0 Niveau besonders kleine Intensitäten zu messen sind.
2. Die relative Besetzung der Niveaus mit $J < 4$ erwies sich in der Gasentladung im niedrigeren Druckbereich ($3.5 \cdot 10^{-2}$ Torr) stets größer als die, die unter UHV-Bedingungen mit einer 5 keV Ionenkanone vorkommen (Abb. 4.2.13). Dieses Ergebnis könnte vielleicht durch die unterschiedliche Energie der zerstäubten Ionen erklärt werden. In der Gasentladung kommen Ionenenergien von etwa 300 eV vor, die nur wenig in den Festkörper eindringen und deshalb nur die Atome zerstäuben, die nahe der Oberfläche sind; andererseits dringen die 5 keV Ionen wesentlich tiefer ein und können deswegen tieferliegende Metallatome zerstäuben. Diese verlassen den Festkörper erst nach einer größeren Anzahl von Stößen, die die Anregung auslöschen können, so daß der Grundzustand stärker besetzt ist als dies in der Glimmentladung beobachtet wird.
Eine andere Erklärung wäre die, daß die Kathode in der Glimmentladung leicht verunreinigt war, z.B. von Sauerstoff. Diese Verunreinigung führt dazu, wie aus der Literatur bekannt ist /65/, daß Teilchen im angeregten Zustand bei Verlassen der Festkörperoberfläche weniger durch strahlungslose Übergänge ausgelöscht werden als bei reinen Metallen.
3. Die Energieniveaus mit Energien $E > 0,12$ eV brauchen nach unseren Messungen in der Zustandssumme des zerstäubten Eisens nicht berücksichtigt zu werden, da die höheren Multi-

plets schätzungsweise zu weniger als 10 % besetzt sind. Diese Abschätzung stützt sich auf die Messung, daß das a^5F_5 Niveau von 0,86 eV nur 2 % der Besetzung des a^5D_4 Niveaus (Grundzustand) beträgt.

4. Die Feinstruktur des Grundzustandes muß berücksichtigt werden, um einen Fehler von etwa einem Faktor 3 zu vermeiden. Folgende Abschätzung zeigt für die Messungen im niedrigen Druckbereich ($p = 3,5 \cdot 10^{-2}$ Torr) und in der UHV Kammer die Verhältnisse zwischen der Gesamtdichte n_T und der Dichte des Grundzustandes n_0 im Falle des Eisens:

a) $n_T/n_0 = (1 + 7/9 + 5/9 + 3/9 + 1/9) = 2,77$ (Zustandssumme der Feinstruktur des Grundzustandes für $T = \infty$)

b) $n_T/n_0 = (1 + 0,85 + 0,53 + 0,52 + 0,42) = 3,32$ (Zustandssumme aus der gemessenen Besetzung der kathodenzerstäubten Atome bei $p = 3,5 \cdot 10^{-2}$ Torr, 2 mm vor der Kathode)

c) $n_T/n_0 = (1 + 0,60 + 0,37 + 0,40 + 0,25) = 2,62$ (Idem für $p = 3,5 \cdot 10^{-2}$ Torr, 24 mm vor der Kathode)

d) $n_T/n_0 = (1 + 0,38 + 0,16 + 0,15 + 0,12) = 1,81$ (Idem an rostfreien Stahl unter UHV Bedingungen)

e) $n_T/n_0 = (1 + 0,46 + 0,25 + 0,14 + 0,11) = 1,98$ (Idem an einem Eisentarget unter UHV Bedingungen)

Schließlich konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß die Fluoreszenzspektroskopie wegen ihrer guten Ortsauflösung und hohen Nachweisempfindlichkeit auf Probleme, die bisher der Messung schwer zugänglich waren, angewendet werden konnte. Einige Anwendungsbeispiele wurden hier näher untersucht:

1. Diffusion der zerstäubten Eisenatome in Argon- und Helium-Entladungen. Die Dichte der zerstäubten Atome hat ein ausgeprägtes Maximum, dessen Lage von Entladungsgas, Druck und Entladungsspannung abhängt. Die zur Erklärung des Bewegungsvorganges benutzte Theorie /61/ konnte die im Experiment ge-

fundene Lage des Maximums gut erklären. In größerer Entfernung von der Kathode ($z \gg \Lambda$) bestätigte die Messung das zu erwartende Diffusionsprofil der Dichte.

2. Aus den Messungen der Besetzungsdichten bei hohen Drücken ($p \gtrsim 1$ Torr) konnten wir auf die Gastemperatur der Entladung schließen. Dies zeigte, daß die Besetzungsverhältnisse der Boltzmann'schen Verteilung entsprechen; für größere Abstände von der Kathode ergab sich die Zimmertemperatur.

3. Aus dem Vergleich der Messungen bei $p = 3,5 \cdot 10^{-2}$ Torr (kein thermisches Gleichgewicht) und bei $p = 1$ Torr (thermisches Gleichgewicht) erhielten wir eine grobe Abschätzung des Wirkungsquerschnittes $\bar{\sigma}_{om}$ des Überganges $a^5D_4 \rightarrow a^5D_3$ zu $5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 < \bar{\sigma}_{om} < 10^{-17} \text{ cm}^2$.

6. ANHANG 1Details zur Kathodenzerstäubung1 a) Mittlere Energie der Ionen nach Durchlaufen des Kathodenfalls einer Glimmentladung

Um die Energie der zerstäubten Atome berechnen zu können, benötigen wir eine grobe Abschätzung der Energie, mit der die Ionen nach Durchlaufen des Kathodenfalls mit der Feldstärke $X(Z)$ auf die Kathode auftreffen.

Den wesentlichen Beitrag zu seiner kinetischen Energie gewinnt das Ion auf der letzten freien Weglänge vor der Kathode. Diese Energie beträgt

$$(6.1.1) \quad \bar{E}_i \approx eX_K \Lambda_{12}$$

wo e die Ladung des Ions, $X_K = X(0)$ die Feldstärke an der Kathodenfläche und Λ_{12} die mittlere freie Weglänge für Impulsübertragung zwischen dem Ion und seinem eigenen Gas bezeichnen.

Für die Feldstärke $X(Z)$ an der Kathodennähe gilt nach v. Engel & Steenbeck /17/ folgender Ausdruck: $X(Z) = X_K (1 - \frac{Z}{d_K})$, wobei X_K die Feldstärke an der Kathodenoberfläche, Z die Koordinate in axialer Richtung (senkrecht zur Kathode) und d_K die Länge des Kathodenfallraumes bedeuten. Die Kathodenfallspannung V_K erhält man durch Integration über den ganzen Fallraum zu:

$$(6.1.2) \quad V_K = \frac{X_K d_K}{2}$$

Die gesamte Stromdichte j der Entladung besteht aus einem positiven Anteil j^+ und einem negativen j^- , die durch den Sekundäremissionskoeffizienten γ verbunden sind, so daß

$$(6.1.3) \quad j = j^+(1 + \gamma) \quad (\gamma = j^-/j^+)$$

Die Stromdichte j^+ an der Kathode läßt sich folgendermaßen darstellen:

(6.1.4) $j^+ = \rho^+ \cdot v^+$, wobei ρ^+ die Raumladung ist, die sich aus dem Feldverlauf durch die Raumladungs-Gleichung $\nabla \cdot X = -4\pi \rho^+$ errechnen läßt.

An der Kathodenoberfläche ergibt sie:

$$(6.1.5) \quad \rho^+ = \frac{1}{4\pi} \frac{X_K}{d_K}$$

Die Driftgeschwindigkeit v^+ der Ionen vor der Kathodenoberfläche ist mit der Feldstärke X_K und der Beweglichkeit b^+ durch die Gl. $v^+ = b^+ X_K$ verknüpft.

Aus (6.1.3), (6.1.4) und (6.1.5) folgt dann für die Gesamtstromdichte:

$$(6.1.6) \quad j = \frac{X_K^2 b^+ (1 + \gamma)}{4\pi d_K}$$

Aus Gl. (6.1.6) und (6.1.2) erhält man die Feldstärke an der Kathodenoberfläche:

$$(6.1.7) \quad X_K = 2 \left(\frac{\pi V_K \cdot j}{(1 + \gamma) b^+} \right)^{1/3}$$

Nach Loeb /73/ erhält man für die Ionendriftgeschwindigkeit v^+ folgenden Ausdruck:

$$(6.1.8) \quad v^+ = C \left(\frac{e X_K \Lambda_{12}}{m_g} \right)^{1/2}$$

wobei C ($0,7 \leq C \leq 1,2$) eine Konstante ist, die von der Teilchenverteilungsfunktion abhängig ist. In unserem Falle nehmen wir $C = 1$ an. Aus dieser Gleichung erhält man für die Ionenbeweglichkeit in Kathodennähe:

$$(6.1.9) \quad b^+ = \frac{v^+}{X_K} \approx \left(\frac{e \Lambda_{12}}{m_g} \right)^{1/2} \cdot X_K^{-1/2}$$

Setzen wir (6.1.9) in (6.1.7) ein und werten dieses Ergebnis für X_K aus, so erhält man schließlich:

$$\bar{E}_i = e \Lambda_{12} \left[\frac{8\pi}{(1+\gamma)(e \Lambda_{12}/m_g)^{1/2}} \right]^{2/5} \cdot (V_K j)^{2/5} \quad \text{oder}$$

$$(6.1.10) \quad \bar{E}_i = 2 \left(\frac{\pi e^2 L_{12}^2}{1+\gamma} \right)^{2/5} \cdot (2 m_g)^{1/5} (V_K j/p^2)^{2/5}$$

wobei $L_{12} = \Lambda_{12} \cdot p$ die Weglänge für $p = 1$ Torr bedeutet. Für Ar und Ar^+ erhält man $L_{12} = 8,3 \cdot 10^{-3}$ Torr.cm /74/.

In praktischen Einheiten ergibt die mittlere Energie der auftreffenden Argonionen:

$$\bar{E}_i [\text{eV}] = 8,8 \cdot 10^2 \left(\frac{\sqrt{2M_g} L_{12}^2}{1+\gamma} \right)^{2/5} \cdot \left(\frac{V_K [\text{KV}] j [\text{mA/cm}^2]}{p^2 [\text{Torr}]} \right)^{2/5}$$

wobei M_g die Molmasse des Gases bedeutet.

Für $V_K = 1.46$ kV, $j = 0,14$ mA/cm², $p = 3.5 \cdot 10^{-2}$ Torr Argon erhält man: $E_i \approx 300$ eV.

1 b) Mittlere Energie der zerstäubten Atome

Die Messungen von Oechsener /13/ lieferten eine Energieverteilung für die zerstäubten Atome, die durch Gl. (2.1.3) beschrieben wird. Daraus läßt sich ein Mittelwert errechnen. Dieser Mittelwert ergibt sich aus folgendem Ausdruck:

$$\bar{E} = \frac{\bar{E}}{U_0} = \frac{\int_0^{E'_{\text{MAX}}} E' N(E') dE'}{\int_0^{E'_{\text{MAX}}} N(E') dE'} \quad . \quad \text{Für } N(E') dE' = K \frac{E' dE'}{(E'+1)^3}$$

erhält man

$$(6.1.11) \quad \frac{\bar{E}}{U_0} = \frac{2(E'_{\text{MAX}}+1)^2 \cdot \ln(E'_{\text{MAX}}+1) + 4E'_{\text{MAX}} - 3(E'_{\text{MAX}}+1)^2 + 3}{(E'_{\text{MAX}}+1)^2 - 2E'_{\text{MAX}} - 1}$$

Für $E'_{\text{MAX}} \gg 1$ erhält man näherungsweise:

$$(6.1.12) \quad \bar{E} = 2 U_0 \left[\ln(E'_{\text{MAX}}) - 3/2 \right] \quad \text{mit} \quad E'_{\text{MAX}} = \frac{E_{\text{MAX}}}{U_0}, \quad \text{wobei}$$

U_0 die Bindungsenergie der Oberfläche und E_{MAX} die maximale Austrittsenergie der zerstäubten Atome bezeichnen.

1 c) Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute von der Charakteristik einer Glimmentladung

Die Glimmentladung, in der die meisten unserer Experimente durchgeführt wurden, brannte in einem Entladungsgefäß mit durchströmendem Argongas und einer Eisenkathode (Eisen für technische Anwendungen). Die Strom-Spannungs-Charakteristik wies auf einen anomalen Entladungsbereich hin, der bekannt ist (v. Engel und Steenbeck, 1934 /17/). Die Experimente wurden bei zwei Drucken durchgeführt: $3.5 \cdot 10^{-1}$ Torr und $3.5 \cdot 10^{-2}$ Torr. Vor einer Messung brannte die Entladung mindestens zwei Stunden. Dies führte zu einer thermischen Stabilisierung der Anordnung und zu reproduzierbaren Fluoreszenzsignalen.

Die spektroskopischen Messungen wurden in ähnlicher Weise durchgeführt wie in 4.2. für Aluminium beschrieben. Der Laser wurde auf die Eisenresonanzlinie von $3020,64 \text{ \AA}$ des Überganges $a^5D_4 - y^5D^0_4$ (Grundniveau - oberes Niveau) (Abb. 4.2.1) abgestimmt, da diese Resonanzlinie die größte Übergangswahrscheinlichkeit hat. Den Übergang von $3820,42 \text{ \AA}$ $y^5D^0_4 - a^5F_5$ benutzen wir als Beobachtungslinie. Diese Linie hat erstens den Vorteil der verschobenen Wellenlänge (man vermeidet jedes Falschlicht) und zweitens die größte Übergangswahrscheinlichkeit vom $y^5D^0_4$ Zustand.

Die Ergebnisse bei verschiedenen Strömen und Drucken der Entladung zeigen die Abbn. 6.1.1 und 6.1.2. Jede Abbildung zeigt für einen Druck im Teil a) die Strom-Spannungs-Charakteristik $j(V)$, im Teil b) das dazu gehörige Fluoreszenzsignal pro Entladungsstromdichte. Das Fluoreszenzsignal pro Entladungsstromdichte ist der Zerstäubungsausbeute proportional.

Aus unseren Berechnungen (Gl. 2.2.7) im Abschnitt 2.2.1 erhielten wir folgende Abhängigkeit für den Fluß zerstäubter Atome, bezogen auf die Stromdichte der Entladung:

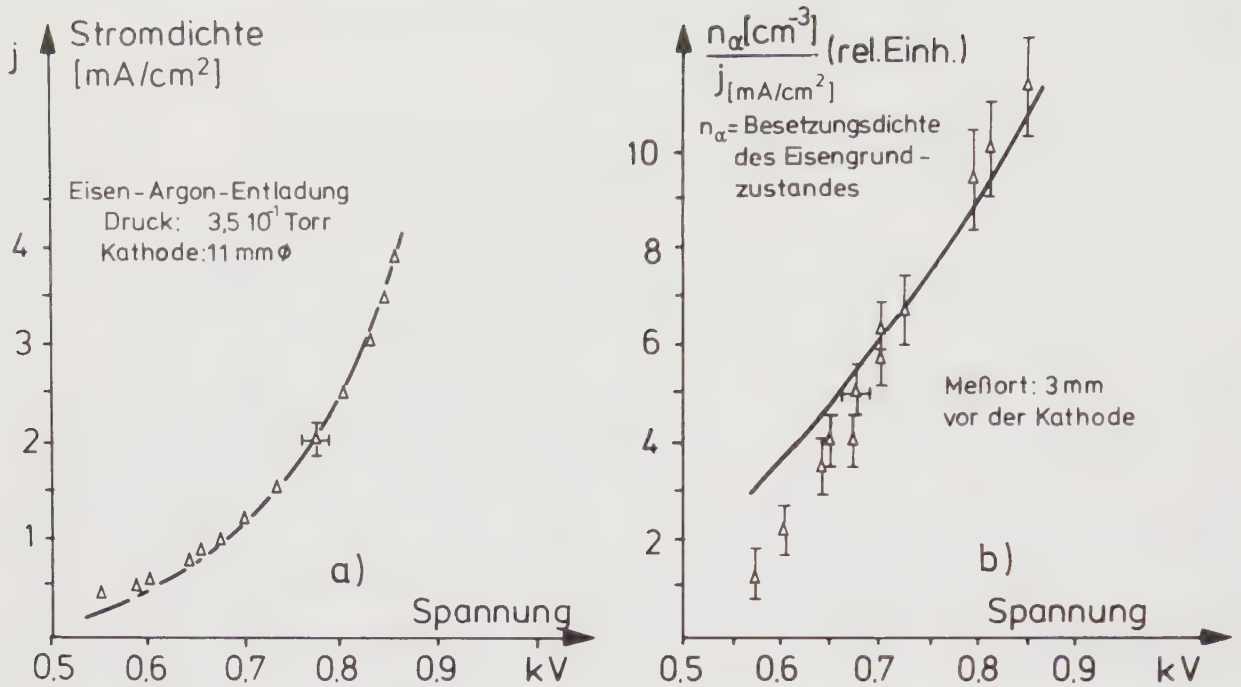


Abb. 6.1.1 a) Strom-Spannungs-Charakteristik, die nach Gl. (6.1.13 a) für $\alpha = 6,2$ den Messungen angepaßt wurde
b) Fluoreszenzsignal pro Entladungsstromdichte, berechnet nach Gl. (6.1.13 b) für $2/5(1+\alpha) = 2,88$

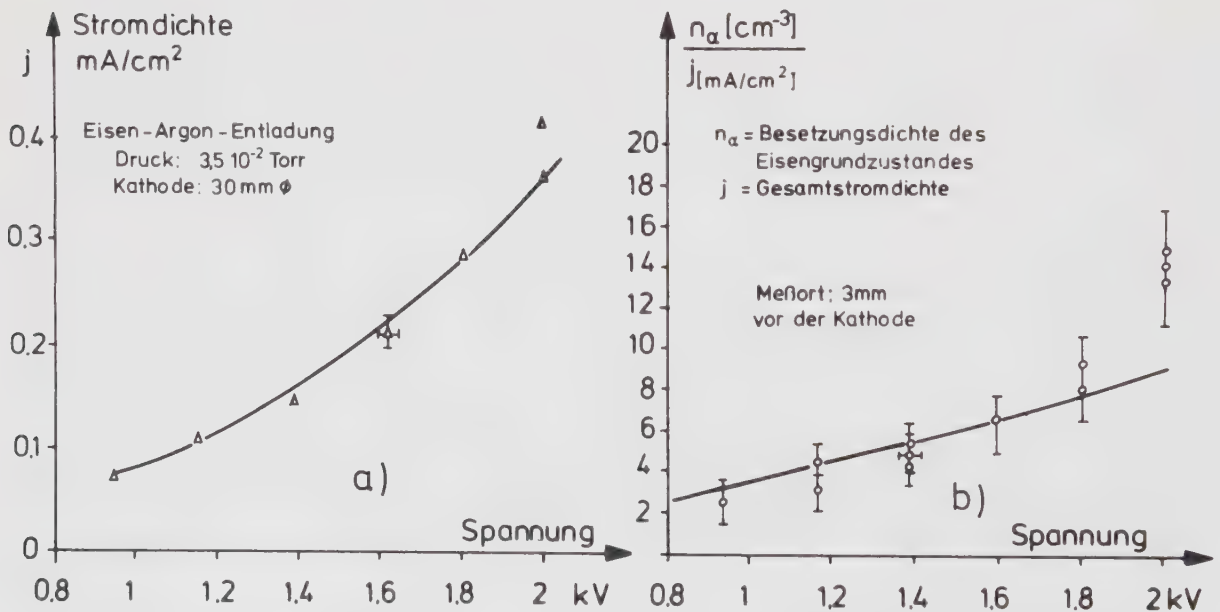


Abb. 6.1.2 a) Strom-Spannungs-Charakteristik, die nach Gl. (6.1.13 a) für $\alpha = 2,21$ den Messungen angepaßt wurde
b) Fluoreszenzsignal pro Entladungsstromdichte, berechnet nach Gl. (6.1.13 b) für $2/5(1+\alpha) = 1,28$

$$\frac{n}{j} = \frac{\beta_{AK}^{2/5}}{V_0(1+\gamma)} (V_{AK} - V^*)^{2/5(1+\alpha)}$$

wo die Konstante α aus der gemessenen Strom-Spannungs-Charakteristik zu entnehmen ist.

Die Anodenfall- und Säulenspannung ist für das anormale Entladungsgebiet im allgemeinen vernachlässigbar klein ($V^* = 50$ Volt) /73/, so daß die Entladungsspannung etwa der Kathodenfallspannung V_K entspricht. Diese Annahme wurde experimentell gut bestätigt; beide gemessenen Strom-Spannungskurven ließen sich an den gemessenen Kurven nach folgenden Gln. anpassen (Abb. 6.1.1 und 6.1.2)

$$6.1.13 \text{ a) } j/p^2 = KV_K^\alpha$$

$$6.1.13 \text{ b) } n/j = CV_K^{2/5(1+\alpha)}$$

Beide Fälle zeigen, daß größenordnungsmäßig die gerechneten Modelle mit dem Experiment übereinstimmen. Eine genaue Übereinstimmung kann schon deshalb nicht erwartet werden, weil die Messungen nicht unmittelbar vor der Kathode gemacht wurden, wie in den Rechnungen zur Vereinfachung angenommen wurde.

6. ANHANG 2Details zum DiffusionsproblemErgänzungen zur Diffusion der zerstäubten Atome in der Glimmentladung

Das Dichteprofil der zerstäubten Atome zeigt einen axialen Verlauf mit einem ausgeprägten Maximum vor der Kathode. Ecker und Emeleus /61/ haben ein Modell entwickelt, das diesen Verlauf erklären kann. Wir haben im Abschnitt 4 dieses Modell benutzt, um einen Vergleich mit unseren Messungen durchführen zu können. Da nicht alle dort benutzten Formeln in /61/ explizit angegeben werden, wollen wir hier kurz die wichtigsten Ergebnisse des Modells ableiten.

Die Entladung wird in zwei Gebiete eingeteilt: 1. Die Abbremszone, in der nur eine Z-Abhängigkeit (senkrecht zur Kathode) angenommen wird. 2. Die Diffusionszone, die auch eine radiale Abhängigkeit berücksichtigt.

Im Gebiet 1. gilt die Differentialgleichung:

$$(6.2.1) \quad \frac{\partial}{\partial z} D \frac{\partial n}{\partial z} = j e^{-z/\ell} \quad \text{wo} \quad D = D_0(1+D'e^{-z/\ell}) \quad \text{mit} \quad D' = \frac{D_c - D_0}{D_0}$$

wobei ℓ die mittlere freie Weglänge in der Bremszone vor der Kathode und D_c bzw. D_0 die Diffusionskonstanten vor der Kathode bzw. in der Diffusionszone bedeuten.

Der radiale Verlauf der Dichte der zerstäubten Atome in der Diffusionszone (Gebiet 2) wird durch die zylindrische Laplace Gleichung in folgender Form beschrieben:

$$(6.2.2) \quad \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = 0$$

Aus Gl. (6.2.1) erhält man nach zwei Integrationen:

$$(6.2.3) \quad n(z) = -\frac{j\ell}{D_0 D_1} \ln(1+D'e^{-z/\ell}) + \frac{a_1}{D_0} \left[z + \ell \ln(1+D'e^{-z/\ell}) \right] + a_2$$

Eine Lösung der Gl. (6.2.2) liefert folgenden Ausdruck:

$$(6.2.4) \quad n(r,z) = \left[C_{1,\nu} e^{S_\nu z} + C_{2,\nu} e^{-S_\nu z} \right] J_0(S_\nu r)$$

wobei $C_{1,\nu}$, $C_{2,\nu}$, S_ν Konstanten sind und J_0 die Besselfunktion der nullten Ordnung bezeichnet. Die Randbedingungen für die Wand und die Elektroden erhält man aus folgender Gleichung:

$$(6.2.5) \quad \frac{n\bar{v}}{4} = - D\vec{e} \cdot \nabla n$$

wobei $\vec{e}$ der Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche ist. Daraus erhält man die Integrationskonstanten wie folgt:

a) Radiale Randbedingung: (Wand des Gefäßes)

Für Gl. (6.2.4) läßt sich die radiale Grenzbedingung

$J_0 \bar{v}/4 = DJ'_0 S_\nu = DJ'_1 S_\nu$ schreiben, so daß S_ν die Lösung folgender Gleichung ist:

$$J_0(S_\nu R)/S_\nu R J'_1(S_\nu R) = 4D/\bar{v}R, \quad \text{wo } R \text{ der Gefäßradius ist.}$$

Für $\frac{4D}{\bar{v}} \ll R$ erhält man: $S_\nu = A_\nu/R$, wobei A_ν die Nullstellen von J_0 sind. An dieser Stelle lassen wir ν der Einfachheit halber weg, da keine Summe gebildet wird.

b) Randbedingung an der Anode ($z = d$)

Nach Gl. (6.2.5) ergibt sich:

$$\left[C_1 e^{Ad/R} + C_2 e^{-Ad/R} \right] \frac{\bar{v}}{4} = \left[C_1 e^{Ad/R} - C_2 e^{-Ad/R} \right] \frac{DA}{R}$$

Diese Gleichung ist erfüllt für:

$$C_1 e^{Ad/R} + C_2 e^{-Ad/R} \approx 0$$

so daß $C_1/C_2 = -\exp(-2 Ad/R)$.

Da also nur eine der beiden Konstanten C_1 oder C_2 frei wählbar ist, drücken wir sie beide durch eine neue Konstante β aus: $C_1 = -\beta \exp(-Ad/R)$ und $C_2 = \beta \exp(Ad/R)$.

Aus diesen beiden Gleichungen erhält man für Gl. (6.2.4):

$$(6.2.6) \quad n(r,z) = \left[2 \beta \sinh \frac{A}{R}(d-z) \right] J_0(sr) \quad \text{und für } z \ll \frac{R}{A}$$

$$n(r,z) \approx 2 \beta \cdot \left[\sinh\left(\frac{Ad}{R}\right) - \frac{Az}{R} \cosh\left(\frac{Ad}{R}\right) \right] J_0(sr)$$

Auf der Achse ($r=0$) sollen die zwei Teillösungen (6.2.3) und (6.2.4) für $z \ll d$ aber $z \gg \ell$ ineinander übergehen. Aus dem Vergleich dieser Gleichungen erhält man somit die Integration a_1 und a_2 .

$$(6.2.7) \quad a_1 = -2\beta \frac{AD_0}{R} \operatorname{ch}\left(\frac{Ad}{R}\right) \quad \text{und} \quad a_2 = 2\beta \cdot \operatorname{sh}\left(\frac{Ad}{R}\right)$$

c) Randbedingung an der Kathode ($z = 0$)

Mittels der Gln. (6.2.5) und (6.2.1) bekommt man folgende Gleichung:

$$\frac{n\bar{v}}{4} \Big|_{z=0} = D \frac{\partial n}{\partial z} \Big|_{z=0}$$

Hier wird angenommen, daß für die Rückdiffusion $D = D_0$ ist, im Gegensatz zur Diffusion der Teilchen aus der Kathode heraus, wo $D = D_c$ gesetzt wird. Damit erhält man:

$$(6.2.8) \quad \frac{n\bar{v}}{4} = D_0 \frac{\partial n}{\partial z} = \frac{D_0}{D_c} (j + a_1)$$

Aus der Gl. (6.2.3) und (6.2.7) folgt:

$$\begin{aligned} & \frac{\bar{v}}{4} \left[-j \frac{\ell}{D_0 D_c} \cdot \ln(1+D') - z\beta \frac{A\ell}{R} \ln(1+D') \operatorname{ch}(Ad/R) - 2\beta \operatorname{sh}(Ad/R) \right] = \\ & = \frac{D_0}{D_c} \left[j - 2\beta \frac{AD_0}{R} \operatorname{ch}\left(\frac{Ad}{R}\right) \right] \quad \text{mit} \end{aligned}$$

$$2\beta = \frac{4j\epsilon}{\bar{v}_M \operatorname{sh}(Ad/R)} \quad \text{und} \quad \epsilon = \frac{\epsilon'}{\epsilon''}, \quad \text{wobei} \quad \epsilon' = \frac{D_0}{D_c} + \frac{\ell}{D_0 D_c} \cdot \ln(1+D')$$

und

$$\epsilon'' = 1 - \left[\frac{A\ell}{R} \cdot \ln(1+D') - \frac{4}{3} \left(\frac{\bar{v}_M}{\bar{v}_0} \right) \frac{\Lambda_{12}}{\ell} \right] \operatorname{ctgh}\left(\frac{Ad}{R}\right) \quad \text{sind.}$$

Setzen wir (6.2.8) in die Gl. (6.2.6) ein, so erhalten wir den Dichteverlauf in der Diffusionszone:

$$(6.2.9) \quad n(r, z) = \frac{4j_K \epsilon}{\bar{v}_M} \frac{\operatorname{sh}\left[\frac{A}{R}(d-z)\right]}{\operatorname{sh}\left(\frac{Ad}{R}\right)} \cdot J_0(s \cdot r)$$

Diese Gleichung gilt eigentlich nur für einen radialen Stromverlauf auf der Kathode, der durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$j = j_K J_0(s_v \cdot r)$$

Für einen anderen Stromverlauf würde man eine Bessel-Fourier-Reihe für die analytische Darstellung des Dichteverlaufs in der Diffusionszone erhalten.

Für die Dichte in Kathodennähe bekommen wir folgenden Ausdruck: (aus Gl. (6.2.3) durch Einsetzen von Gl. (6.2.7) und (6.2.8))

$$(6.2.10) \quad n(z) = j_K \cdot \left[\frac{\ell}{D_0 D^r} \cdot \ln(1 + D^r e^{-z/\ell}) - \frac{4\epsilon A}{\bar{v}_M R} \operatorname{ctgh} \left(\frac{Ad}{R} \right) \cdot \right. \\ \left. \cdot \left[z + \ell \ln(1 + D^r e^{-z/\ell}) \right] + \frac{4\epsilon}{\bar{v}_M} \right]$$

Betrachten wir die Terme $\frac{4\epsilon}{\bar{v}_M} - \frac{4\epsilon A}{\bar{v}_M R} \operatorname{ctgh} \left(\frac{Ad}{R} \right) z$ als erste Näherung der Reihenentwicklung $\frac{4\epsilon}{\bar{v}_M} - \frac{4\epsilon A}{\bar{v}_M R}$ der Gl. (6.2.9) für kleine z , aber $z \gg \ell$, an der Stelle $r = 0$, so erhält man für den Dichteverlauf folgende Gleichung:

$$(6.2.11) \quad n(z) = j_K \left[\frac{4\epsilon}{\bar{v}_M} \frac{\operatorname{sh}[A/R(d-z)]}{\operatorname{sh}(Ad/R)} - \ell \left[\frac{1}{D_0 D^r} + \frac{4\epsilon A}{\bar{v}_M R} \operatorname{ctgh} \left(\frac{Ad}{R} \right) \right] \cdot \ln(1 + D^r e^{-z/\ell}) \right]$$

Setzt man $\ell = \alpha \Lambda_g$, dann erhält man die Gl. (4.2.4), die an unsere Messungen angepaßt wurde. (Λ_g = mittlere freie Weglänge des Entladungsgases, α ein Anpassungsparameter.)

6. ANHANG 3

Details zur Nachweisgrenze

Abschätzung der Zahlenwerte

Wir betrachten im Abschnitt 5.1 den bezüglich der Eigenstrahlung ungünstigsten Fall der Messung in einem Tokamakplasma. Die radiale Beobachtung hat den Vorteil, daß sie die Messung an einem relativ großen Streuvolumen erlaubt und technisch am einfachsten zu realisieren ist.

Die zur Verfügung stehende Laserleistung bestimmt den Streuquerschnitt. Geringere Laserintensitäten als I_S (Sättigungsintensivität) sollen vermieden werden, um die Auswirkung von Laserschwankungen auf das Fluoreszenzsignal minimal zu halten. Größere Laserintensitäten bringen keinen Gewinn an Fluoreszenzsignalen (wegen der Sättigung), außerdem müßte bei begrenzter Laserleistung der Querschnitt verringert werden. Also berechnen wir den Querschnitt des Streuvolumens für $I_L = I_S$.

Die Sättigungsintensität erhält man aus der Gl. (2.3.8), wobei $I_V^S = cU_S$. Für $I_S = (c^2/\lambda^2) \cdot U_S$ ergibt sich folgender Ausdruck:

$$I_S = 14,9 \frac{g_1}{g_1 + g_2} \left(\frac{\tau_2^{-1}}{\sum_m A_{2m}} \right) \lambda^{-5} [_{\mu m}] \left[\frac{W}{cm^2 \cdot \text{\AA}} \right]$$

Für Eisen bei $\lambda = 3020 \text{ \AA}$ (Resonanzlinie des Grundzustandes)

$$\tau_2^{-1} / \sum_m A_{2m} = 1,44; \quad g_1 = g_2 = 9 \text{ gilt}$$

$$I_S = 4,3 \cdot 10^3 \left[\frac{W}{cm^2 \cdot \text{\AA}} \right]$$

Durch Anwendung des in dieser Arbeit benutzten Farbstofflasers erhält man bei Leistungen von etwa 500 Watt (bei $3000 \text{ \AA}$) und einer Bandbreite von $0,1 \text{ \AA}$ nach der Bedingung $I_L = I_S$ einen Strahlquerschnitt von

$$F_{St} = 1,2 \text{ cm}^2$$

Bei einem Fensterdurchmesser von etwa 5 cm würde man optimal einen Strahlquerschnitt mit den Dimensionen $4 \times 0,3 \text{ cm}^2$ wählen. Die Höhe des Streuvolumens ist durch den Abstand des Laserstrahls von der Wand begrenzt. Für TEXTOR z.B. wird $h \approx 15 \text{ cm}$ sein. Diese Höhe und die schmalste Abmessung des Streuvolumens bilden die Streufläche von $F = 0,3 \times 15 \text{ cm}^2$.

Der Abstand des Streuvolumens vom Austrittsfenster L und dessen Durchmesser d begrenzen den Raumwinkel. (Bei TEXTOR ist etwa $d = 10 \text{ cm}$ und $L = 150 \text{ cm}$.) Leider läßt sich bei hoher spektraler Auflösung nicht gleichzeitig das große Streuvolumen und der große Raumwinkel ausnutzen.

Wir betrachten als Spektralfilter einen Gitterspektrographen, da die Kombination von Interferenzfilter mit Fabry-Perot Interferometer, die auch infrage kommen könnte, für den praktischen Gebrauch schwierig ist und keinen wesentlichen Vorteil bietet.

Mit einem Gitterspektrographen (1 m Brennweite, geblazed für 7600 Å , 1200 l/mm , $10 \times 20 \text{ cm}^2$ Fläche) erhält man in der 2. Ordnung eine Dispersion von $4,2 \text{ Å/mm}$.

Um die Höhe von 15 cm auf den Eintrittsspalt von z.B. 3 cm auszubilden, müssen wir eine Verkleinerung von $1 : 5$ wählen. Aus diesem Grunde erhält man für die Spaltbreite $0,6 \text{ mm}$ und für die spektrale Breite des Spektrographen $\Delta\lambda = 2,5 \text{ Å}$.

Die Durchlässigkeit D der Spektrographen beträgt in der 2. Ordnung etwa 0,3 bis 0,5. Durch die vollständige Ausleuchtung des Gitters erhält man den zulässigen Raumwinkel $\Omega_{\text{sp}} = \frac{10 \times 20}{(100)^2} = 0,02 \text{ sr}$. Für die gewählte Abbildung ergibt sich aus Ω_{sp} der Raumwinkel Ω , mit dem das Streuvolumen beobachtet wird, und so erhält man $\Omega = \frac{0,02}{(5)^2} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ sr}$.

7. LITERATUR

- / 1/ Behrisch, R., Kadomtsev, B.B.;
IAEA Report CN33/S2, 229 (1974)
- / 2/ Düchs, D. et al.;
Journ. of Nucl. Mats. 53, 102 (1974)
- / 3/ Benrisch, R.;
Nuclear Fusion 12, 695 (1972)
- / 4/ Meade, D.M.;
Nuclear Fusion 14, 289 (1974)
- / 5/ Behrisch R.;
Ergebnisse der exakten Naturwiss. 35, 295 (1964)
- / 6/ Kaminsky, M.;
Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces,
Springer Verlag (1965)
- / 7/ Carter G., Collington, J.S.;
Ion Bombardment of Solids, Heinemann Ldn. (1968)
- / 8/ Lehmann, Ch., Sigmund, P.;
Phys. Stat. Sol. 16, 507 (1966)
- / 9/ Thompson, M.W.;
Phyl. Mag. 18, 377 (1963)
- /10/ Sigmund, P.;
Phys. Rev. 184, 383 (1969)
- /11/ Tsong, I.S.T., Barber, D.J.;
Journ. of Mat. Sci. 8, 123 (1973)
- /12/ Sigmund, P.;
Rev. Roum. Phys. 17, 1079 (1972)
- /13/ Oechsner, H.;
App. Phys. 8, 185 (1975)
- /14/ McCracken, G.M.;
Rep. Prog. Phys. 38, 241 (1975)
- /15/ Winterborn, K.B. et al.;
K. Danske Vidensk. Selk.
Math. Fys. Meddr. 37, No. 14 (1970)
- /16/ Oechsner, H.;
Z. Physik 238, 433 (1970)
- /17/ v.Engel, A., Steenbeck, M.;
Elektrische Gasentladung, ihre Physik und Technik,
Bd. 2 - Springer (1934)

- /18/ Mitchell, A.C.G., Zemansky, M.W.;
Resonance Radiation and Excited Atoms,
2nd ed. Cambrige U. Press, (1961)
- /19/ Weisskopf, V.;
Ann. der Physik 9, 23 (1931)
- /20/ Wienefordner, J.D., Vickers, T.J.;
Anal. Chem. 36, 161 (1964)
- /21/ Weisskopf, V., Wigner, E.;
Z. Physik 63, 54 (1930)
- /22/ Unsöld, A.;
Physik der Sternatmosphären, 2. Auflage, Springer (1965)
- /23/ Piepmeier, E.H.;
Spectroch. Acta 27B, 431 (1972)
- /24/ Piepmeier, E.H.;
Spectroch. Acta 27B, 445 (1972)
- /25/ Herrmann, J. et al.;
Ann. der Physik 30, 37 (1973)
- /26/ Greenstein, H., Bates, C.W.;
Journ. Opt. Soc. Am. 65, 33 (1975)
- /27/ Shimoda, K., Shimutzu, T.;
Prog, Quan. Electr. 2, 53 (1972)
- /28/ Hänsch, T.W.;
in Laser Spectroscopy, Plenum Press (1973)
- /29/ Born, M.;
Optik - 3. Auflage - Springer Verlag (1972)
- /30/ Feofilov, P.P.;
The Physical Basis of Polarised Emission,
Consultants Bureau N.Y. (1961)
- /31/ Schäfer, F.P.;
Topics in App. Phys., Vol. 1 Dye Lasers - Springer (1974)
- /32/ Sorokin, P.P. et al.;
IBM Journ. 11, 130 (1967)
- /33/ Snavely, B.;
Proc. IEEE 57, 1374 (1969)
- /34/ Shank, C.V.;
Rev. Mod. Phys. 47, 649 (1975)
- /35/ Marling, J.B. et al.;
App. Optics 13, 2317 (1974)

- /36/ de Michelis, C.;
Eur. CEA-FC-558 Report, Aug. (1970)
- /37/ Weber, J.;
Z. Physik 258, 277 (1973)
- /38/ Born, M., Wolf, E.;
Principles of Optics - Pergamon Press (1970)
- /39/ Atkinson, J.B., Pace P.W.;
IEEE Journ. Quan. Electr. 6, 569 (1973)
- /40/ Boyd, D., Kleinman, D.A.;
Journ. Appl. Phys. 39, 3597 (1968)
- Bloemberger, N.;
Non Linear Optics - Benjamin Inc., N.Y. (1965)
- /41/ Kleinman, D.A.;
in Laser Handbook, Vol. II, Cap. E4,
ed. by Arecetti & Schulz-Du Boris, North Holland, Pub. (1972)
- /42/ Johnson, F.M., Swagel, M.W.;
App. Opt. 10, 1624 (1971)
- /43/ Kuhl, J., Spitschan, H.;
Opt. Comm. 5, 382 (1972)
- /44/ Bornitrid Sinterkörper - Report aus der Fa. Elektroschmelzwerk Kempten GmbH
- /45/ Honig, R.E.;
RCA Review 23, 567 (1962)
- /46/ Pulken, H.K., Hilbrand, H.;
Z. angew. Phys. 23, 15 (1967)
- /47/ Fa. Balzers - Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät - QSG 101 Katalog
- /48/ Reif, F.;
Fundamentals of Statistical and Thermal Physics,
McGraw Hill. Co. (1965)
- /49/ Grotrian, W.;
Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen
mit Ein-, Zwei- und Drei-Valenzelektronen,
Berlin - Springer (1928)
- /50/ Moore, C.;
Tables of Astrophysical Interest- NBS-467 (1945)
Partial Grotrian Diagrams of Astrophysical Interest,
NBS-23 (1968)
- /51/ Corlis, C.H., Tech, J.L.;
Iron Lines, NBS-108 (1968)

- /52/ Corlis, C.H., Bozman, W.R.;
Experimental Transition Probabilities for Spectral
Lines of Seventy Elements, NBS-53 (1962)
- /53/ Banfield, F.P., Huber, M.C.E.;
Astr. Journ. 186, 335 (1973)
- /54/ v. Hippel, A.;
Ann. Physik 80, 672 (1926)
- /55/ Walsh, A.;
Spectroch. Acta 16B, 602 (1960)
- /56/ Kreye, W.C.;
Journ. Appl. Phys. 35, 3575 (1964)
- /57/ Stirling, A.J., Westwood, W.D.;
Journ. Appl. Phys. 41, 742 (1970)
- /58/ Stirling, A.J., Westwood, W.D.;
Journ. Appl. Phys. 4, 246 (1971)
- /59/ Grough, D.S. et al.;
Spectroch. Acta, 28B, 197 (1973)
- /60/ Kennard, E.H.;
Kinetic Theory of Gases, Mc Graw Hill, N.Y. (1938)
- /61/ Ecker, G., Emeleus, K.G.;
Proc. Royal Soc. B67, 546 (1954)
- /62/ Chapman, S., Cowling, T.G.;
The mathematical theory of non-uniform gases,
Cambridge Univ. Press, 2nd ed. (1960)
- /63/ White, C.W., Tolk, N.H.;
Phys. Rev. Lett. 26, 486 (1971)
- /64/ Tolk, N.H. et al.;
Rad. Eff. 18, 221 (1973)
- /65/ Meriaux, J.P. et al.;
App. Phys. 7, 373 (1975)
- /66/ Glang, R. et al.;
in Handbook of Thin Film Technology, Cap. 2,
McGraw Hill. (1970)
- /67/ Dushman, S.;
Scientific Foundations of Vacuum Technique, 2. ed.
John Wiley & Sons, N.Y. (1962)
- /68/ Massey, H.S.W., Burhop, E.H.S. and Gilbody, H.B.
Electronic and Ionic Impact Phenomena, Vol. III,
Carendon Press, Oxford (1971)

- /69/ Kunze, H.J.;
in Plasma Diagnostics, Cap. 9, ed. Lochte-Holtgreven,
Nord-Holland (1968)
- /70/ Elton, R.C.;
in Methods of Experimental Physics, Plasma Physics,
Part A, Cap 4; ed. Griem, H.R. and Lovberg, R.H.,
Academic Press, N.Y. (1970)
- /71/ Lotz, W.;
Electron-Impact Ionization Cross-Sections and Ionization
Rates Coefficients for Atoms and Ions from Scandium to
Zinc
IPP Report 1/76, Feb. 1968, Garching
- /72/ RCA-Katalog - Photomultiplier Tubes
- /73/ Loeb, L.B.;
Basic Process of Gaseous Electronics, Univ. of Calif.
Press (1961)
- /74/ Mc Daniel, E.W.;
Collision Phenomena in Ionized Gases, John Wiley (1964)

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) danke ich für die finanzielle Unterstützung durch die Gewährung eines Stipendiums während der Dauer dieser Arbeit.

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. E. Hintz, unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, danke ich für sein ständiges förderndes Interesse und für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit im Institut für Plasmaphysik der KFA durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr. H.J. Kunze danke ich für seine Hilfsbereitschaft sowie für sein Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Dr. P. Bogen bin ich für seine unentbehrliche Hilfe und für zahlreiche Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. D. Rusbüldt möchte ich für seine Hilfe bei der Durchführung der Experimente und für viele klärende Diskussionen danken.

Allen genannten sowie den nichtgenannten Mitarbeitern des Institutes, die mir durch ihre Hilfe die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben, möchte ich dafür herzlich danken.

LEBENS LAUF

Am 20.09.1948 wurde ich als Sohn von Maria Elbern geb. Strasser und Alwin Elbern geboren. Im Jahre 1952 wanderten meine Eltern nach Brasilien aus.

1956 besuchte ich in Lages, Brasilien, die Grundschule und anschließend das Gymnasium bis 1966.

Ab 1967 besuchte ich in Porto Alegre, Brasilien, die Bundesuniversität des Staates Rio Grande do Sul und erwarb im Jahre 1971 das Diplom als Elektroingenieur. Nach sämtlichen für das Physikstudium erforderlichen Vorlesungen und mit der Diplomarbeit: "Bau eines pulsierten Hochleistungsstickstofflasers" erhielt ich im Januar 1973 das Diplom in Physik.

Ab Februar 1973 bis 1974 arbeitete ich als Assistent an der Bundesuniversität.

Im März 1973 heiratete ich Herta Treptow.

Aufgrund eines Stipendiums des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD) begann ich im April 1974 am Institut für Plasmaphysik der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich, in der Gruppe von Herrn Prof. Dr. E. Hintz mit meiner Dissertation.

